



Nuno Fernando Santos Inácio Materiais poliméricos reforçados para aplicações biomédicas



**Nuno Fernando Santos
Inácio**

**Materiais poliméricos reforçados para aplicações
biomédicas**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica, realizada sob a orientação científica da Dra. Mónica Oliveira, Professora Auxiliar do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro e da Dra. Alexandra Fonseca investigadora do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro.

o júri

Presidente

Prof. Dr. José António de Oliveira Simões

Professor Associado com Agregação do Departamento de Engenharia Mecânica – Universidade de Aveiro

Arguente

Prof. Dr. Abel Gomes Martins Ferreira

Professor Auxiliar do Departamento de Engenharia Química - Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Orientador

Prof. Dra. Mónica Sandra Abrantes de Oliveira Correia

Professora Auxiliar do Departamento de Engenharia Mecânica – Universidade de Aveiro

Co-orientador

Dra. Maria Alexandra Lopes da Fonseca

Investigadora do Departamento de Engenharia Mecânica – Universidade de Aveiro

agradecimentos

A página de agradecimentos é sempre a que tem menos texto, a que muitas vezes não é lida, por falta de tempo ou paciência, e porque, na verdade, não tem contexto no resto da tese.

No entanto, a página dos agradecimentos é a pedra angular de todo este trabalho, que suporta o peso da responsabilidade que um projecto como este acarreta, e que só foi possível graças às pessoas que aqui menciono.

Por isso, em primeiro lugar, agradeço à Prof. Dra. Mónica Oliveira do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro, pela sua orientação profissional.

Não menos importante, foi a co-orientação imprescindível da Dra. Alexandra Fonseca, Investigadora do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro, a qual foi absolutamente vital para o sucesso do presente trabalho.

Uma das coisas que aprendi, mesmo antes de vir para este curso, é que antes de ser engenheiro mecânico fui engenheiro da minha própria vida, com colegas de equipa e mestres de estruturas emocionais a que tenho a honra de chamar amigos, assim agradeço a eles por me terem acompanhado na esfera académica e fora dela.

E, por último nesta página mas em primeiríssimo lugar na minha vida, o obrigado aos meus pais e irmãos, por serem sempre o acetábulo que me permite dar todos os passos na minha vida.

palavras-chave

Compósitos UHMWPE/CNT, Metodologia de Taguchi, Processamento em Prensa de Pratos Quentes, Protótipo da componente acetabular

resumo

Actualmente existe uma elevada preocupação quanto à durabilidade e ao desgaste da prótese da anca aplicada no ser humano. A utilização de metal para a cabeça femoral e de material polimérico, nomeadamente do polietileno de alta densidade e elevado peso molecular (UHMWPE), para a componente acetabular, tem revelado alguns problemas a nível do desgaste da componente acetabular com a libertação de partículas do material polimérico. Estas partículas causam infecções nos tecidos, provocando à perda de fixação do implante, podendo levar à cirurgia de revisão. Uma das soluções para reduzir o número de revisões associadas ao desgaste do polímero (como do UHMWPE) passa pelo melhoramento das propriedades físicas e mecânicas do UHMWPE, através da utilização de um material de reforço. No presente trabalho são utilizados nanotubos de carbono (CNTs) como material de reforço do UHMWPE. Os compósitos (UHMWPE/CNT), com diferentes percentagens volúmicas de CNTs (0.2 a 2%), são preparados por mistura mecânica (*ball-milling*) por forma a ser atingida uma mistura homogénea dos CNTs na matriz polimérica. Para o processamento dos compósitos e produção dos protótipos da componente acetabular, é utilizada a técnica de compressão em prensa de pratos quentes. Foi utilizado um molde com seis cavidades, sendo, desta forma possível, a cada ciclo, obter seis protótipos da componente acetabular. O ciclo de compressão foi optimizado relativamente às variáveis envolvidas: temperatura e pressão de processamento e tempo de compactação. A metodologia de Taguchi foi aplicada para a optimização do ciclo de compressão. Desta forma, foi possível, com um número mínimo de experiências, obter as condições óptimas de processamento. Os ensaios de tracção demonstram uma melhoria das propriedades mecânicas dos compósitos (para todas as concentrações volúmicas de CNTs testados), face às do UHMWPE puro. Verificou-se um aumento de 28 e 49% para a dureza e Módulo de Young, respectivamente o que mostra um reforço dos CNTs na matriz polimérica.

Keywords

UHMWPE/CNT composites; Taguchi methodology; Compression moulding in a hot plate press; Acetabular cup prototype

abstract

Nowadays there is an extremely high concern about the durability and the wear of hip prosthesis used in human. The use of metals for the femoral head and the polymeric material, namely ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE), for the acetabular cup component, has revealed some problems, such as wear of the acetabular cup component with the release of small polymeric particles. These particles can cause infections in tissues leading the loosening of the implant and consequent need to a revised surgery. One possible solution to decrease the revised surgeries due to the wear of the polymeric material (as the UHMWPE) is by improving the physical and mechanical properties of the UHMWPE through the use of a reinforcing material. In present study it was used carbon nanotubes (CNTs) as reinforcing material in the UHMWPE. The composites (UHMWPE/CNT), with different volume fractions of CNTs (0.2 to 2%) are prepared through ball milling in order to obtain an homogeneous mixture of the CNTs into the polymeric matrix. The compression moulding technique was applied to process the acetabular cups prototypes. It was used a mould with six cavities. With this mould it is possible to process six acetabular cups prototypes each cycle. The compression moulding cycle was optimized regarding to the involved variables: processing temperature and pressure and compaction time. The Taguchi methodology was applied in order to optimize the compression cycle. Thus, it was possible, with a minimum of experiments, to obtain the optimal procession conditions. The tensile tests have shown an improvement of the mechanical properties of the composites (for all tested volumetric concentrations of CNTs), as compared with the pure UHMWPE. It was observed an enhancement of 28 and 49% for the toughness and Young's Modulus, respectively. These results show an enhancement of the polymeric matrix with the CNTs.

Índice

1. Introdução	1
1.1. Objectivos	2
2. Estado da arte.....	3
2.1. Artroplastia total da anca	3
2.2. Biomateriais	6
2.2.1. Materiais Compósitos	7
- O método de ligações cruzadas (<i>crosslinking</i>)	7
- Hidroxiapatite	8
- Fibras de carbono	9
- Nanotubos de carbono	10
3. Materiais	11
3.1. UHMWPE	11
3.2. Nanotubos de Carbono	15
3.3. Compósitos CNT/UHMWPE	19
3.3.1. Tratamento químico	19
3.3.2 Mistura mecânica	19
3.4. Análise da dispersão dos CNTs no UHMWPE	21
4. Planeamento experimental	23
4.1. Método de Taguchi	23
4.2. Aplicação do método de Taguchi	25
4.2.1 Equipamento experimental	26
(a) Prensa de pratos quentes	26
(b) Molde	26
(c) Termopar	27
5. Processamento do protótipo acetabular	28
1º Fase - Planificação	29
2º Fase – Condução/Aplicação	30
3º Fase – Análise/Interpretação	33
4º Fase – Confirmação	39
6. Processamento do protótipo da componente acetabular com material compósito	40
7. Ensaio mecânicos ao compósito	41
8. Conclusões	46
-Trabalho futuro	47
9. Bibliografia	49

1. Introdução

O aumento da esperança de vida da população, o acréscimo do número de indivíduos com osteodistrofia e outras circunstâncias incapacitantes similares, assim como o crescente número de acidentes automobilísticos com lesões graves, têm vindo a aumentar o índice de cirurgias relacionadas com a artroplastia da anca. A artroplastia da anca é, de uma forma geral, um meio de tratamento eficiente para aliviar a dor e restabelecer a mobilidade e função da articulação.

A artroplastia total da anca envolve a substituição da cabeça femoral por uma esfera em liga metálica ou cerâmica e o acetábulo por um forro hemisférico em material polimérico, metal ou cerâmico. Contrariamente aos tecidos humanos, estes materiais não podem ser renovados, pelo que seja fundamental a utilização de materiais com elevada resistência à fractura e ao desgaste.

O material de eleição, que tem vindo a ser utilizado para o fabrico da componente acetabular é o polietileno de alta densidade e elevado peso molecular, designado por UHMWPE (*ultra-high molecular weight polyethylene*). No entanto, este polímero apresenta algumas falhas, relacionadas com o desgaste do material provocado pelo atrito e o acetábulo com a componente femoral. Com o desgaste da componente acetabular são libertadas pequenas partículas que, em contacto com os tecidos corporais, podem provocar reacções biológicas e infecções nos mesmos levando à perda de fixação do implante e consequente necessidade de revisão/substituição do mesmo.

Por forma a diminuir a taxa de desgaste do UHMWPE utilizado no fabrico da componente acetabular, torna-se necessário melhorar as suas propriedades mecânicas do UHMWPE. Vários esforços têm vindo a ser feitos por forma a melhorar as propriedades do UHMWPE. Uma das técnicas para melhorar as propriedades mecânicas do polímero é através da utilização de um material de reforço, nomeadamente os nanotubos de carbono (CNTs). Este tipo de material tem vindo a ser extensivamente estudado, tendo sido demonstrado o seu potencial em diferentes aplicações em engenharia, assim como em biomedicina.

Dadas as especificidades do UHMWPE, nomeadamente a sua elevada viscosidade, este polímero não pode ser processado através de injeção convencional, sendo necessário recorrer a outra técnica de processamento, por exemplo a compressão em prensa de pratos quentes. Para o processamento do material compósito através da técnica de compressão é

necessário desenvolver toda uma metodologia que se prende com a compressão. O método de Taguchi tem demonstrado ser uma mais-valia na optimização de processos industriais, com a vantagem de reduzir drasticamente o número de ensaios a realizar, assim, será aqui utilizado nesse sentido.

1.1. Objectivos

Os objectivos centrais do trabalho desenvolvido estão directamente relacionados com o reforço de um material polimérico (UHMWPE) com diferentes percentagens volúmicas de CNTs e da optimização do processamento por compressão em prensa de pratos quentes, utilizando a metodologia de Taguchi.

Com o reforço do UHMWPE com CNTs pretende-se averiguar as propriedades mecânicas principais (dureza, módulo de Young) do UHMWPE reforçado com diferentes percentagens volúmicas de CNTs. É pois fundamental que os CNTs estejam uniformemente distribuídos na matriz polimérica, evitando-se, desse modo aglomerados prejudiciais ao reforço. Para tal, é importante efectuar um tratamento químico prévio aos CNTs, bem como é necessário recorrer a uma técnica eficiente para o processo de mistura dos CNTs com o UHMWPE.

Para o processamento do material reforçado deverá utilizar-se um molde multi-cavidades e uma prensa de pratos quentes, bem como desenvolver uma metodologia de planeamento de experiências (com base no método de Taguchi), para proceder à optimização do ciclo de compressão.

2. Estado da arte

2.1. Artroplastia total da anca

A artroplastia total da anca é uma das cirurgias ortopédicas mais recorrentes. Estima-se que em Portugal sejam realizadas anualmente acima de 10000 artroplastias. A nível mundial, estima-se um valor acima de um milhão de cirurgias por ano [1].

Historicamente, a primeira tentativa de substituição de uma articulação humana remonta ao século XIX, em que foi utilizado marfim para a substituição de juntas num tratamento de uma artrite severa [2].

Dado o pouco conhecimento científico da época, a satisfação dos cirurgiões estava relacionada apenas com a integridade do restauro dos apoios das superfícies envolvidas nas juntas e não tinham em conta qualquer outra situação adicional, tal como a dor provocada no doente ou a sua imobilidade.

Os primeiros modelos utilizados para a artroplastia total da anca permitiam substituir apenas a parte da cabeça do fémur, deixando o acetábulo inalterado. Posteriormente, por forma a corrigir os danos na cabeça do fémur, utilizaram uma “taça” feita com diferentes materiais, nomeadamente, vidro, celulóide, baquelite ou liga de crómio – cobalto. No entanto, alguns destes materiais revelaram algumas falhas, nomeadamente o vidro, uma vez que devido à sua fragilidade, permitia que a “taça” de vidro partisse de imediato, no entanto, a “taça” de liga de crómio – cobalto apresentava uma elevada resistência e era biologicamente compatível com o tecido humano. Contudo, esta última apresentava algumas desvantagens, nomeadamente no que respeita à linha de movimento permitida pela “taça”, limitando os movimentos [2]. Tendo em conta as limitações apresentadas por estes materiais, foi decidido recorrer-se a solução da utilização de uma esfera de material sólido fixa no topo do fémur. Para tal foi utilizado o material *Perspex*, no entanto, de imediato foi considerado inadequado devido ao seu elevado desgaste contra a cartilagem e contra o osso da pélvis.

Face às dificuldades observadas, novos desafios se depararam, nomeadamente no desenvolvimento de novos materiais, com resistência ao desgaste superior. Assim, foram desenvolvidos e utilizados no fabrico da cabeça do fémur diferentes materiais, nomeadamente: titânio, ligas de cobalto – crómio – molibdénio e aço inoxidável [2].

Foi em 1950, que o cirurgião ortopédico John Charnley, introduziu pela primeira vez uma junta entre uma parte de plástico e uma parte de metal, permitindo desta forma diminuir o atrito entre as duas superfícies, assim como o esforço produzido por esta força. Como materiais, para a combinação da junta, utilizou a baquelite e o aço inoxidável uma vez que a baquelite tem um coeficiente de atrito inferior ao de qualquer outro material sólido. Criou, igualmente, uma cabeça femoral com diâmetro inferior à natural.

Esta combinação de esforço e atrito reduzido passou a ser conhecida como artroplastia de Charnley de baixo atrito. No entanto, sendo a baquelite um material com uma taxa de desgaste elevado, passados três anos de utilização, muitas das juntas estavam severamente danificadas, necessitando de ser substituídas [3,4].

O processo de substituição da cabeça femoral por uma bola metálica na extremidade da haste, e da substituição de parte da bacia onde encaixa a cabeça femoral por uma peça de polímero, foi denominada por “artroplastia total da anca moderna”, e foi apresentada pela primeira vez por Charnley, em 1962. Após a colocação da prótese, a esfera de metal que substituíra a cabeça do fémur fica em contacto com a cavidade do polímero que cobre o acetábulo, permitindo os graus de liberdade do movimento da anca, evitando o contacto entre os ossos, aliviando a dor ao doente.

Desde então, têm vindo a ser desenvolvidos novos materiais de forma a aumentar a longevidade da prótese. Um dos materiais poliméricos que tem vindo a ser utilizado para a produção da componente acetabular é o polietileno de alta densidade e elevado peso molecular (Ultra - High Molecular Weight Polyethylene – UHMWPE). No entanto, com o evoluir dos anos e do conhecimento percebeu-se que este material continua a provocar problemas ao nível do desgaste, criando infecções como a osteólise, obrigando a um aumento do número de cirurgias de revisão.

Por forma a aumentar o tempo entre revisões, diferentes estudos têm vindo a ser realizados de modo a desenvolver um material com uma dureza superior e por conseguinte, com uma taxa de desgaste inferior. Estes novos materiais poderão ser utilizados para as componentes das próteses com uma duração de vida de 20 ou mesmo 30 anos, sem a necessidade de qualquer cirurgia de revisão [5].

Tal como foi referido anteriormente, a cirurgia de substituição do componente acetabular e da cabeça do fémur é denominada por artroplastia total da anca, que se caracteriza pela substituição da articulação total da anca, restabelecendo o funcionamento normal da articulação. Na figura 1 está presente uma ilustração esquemática da prótese de substituição total da articulação da anca [6].

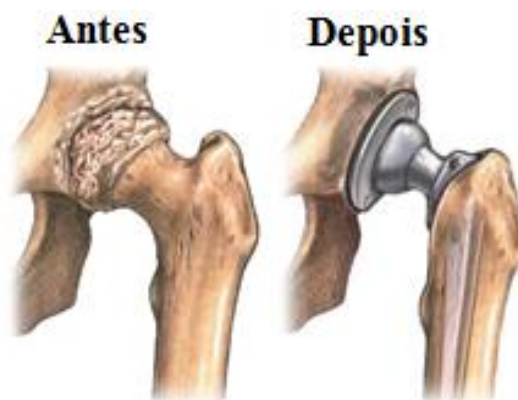


Figura 1 : Ilustração esquemática da prótese de substituição total da articulação da anca. Adaptado de [7]

Os estudos mais recentes envolvem diferentes soluções em relação aos materiais, tanto da cabeça femoral como da componente acetabular, desde ligas de cromo – cobalto e de aço inoxidável, como alumina, zircónia e novos tipos de cerâmica à prova de impacto, assim como materiais compósitos. A figura 2 ilustra os vários componentes envolvidos na artroplastia total da anca [8].

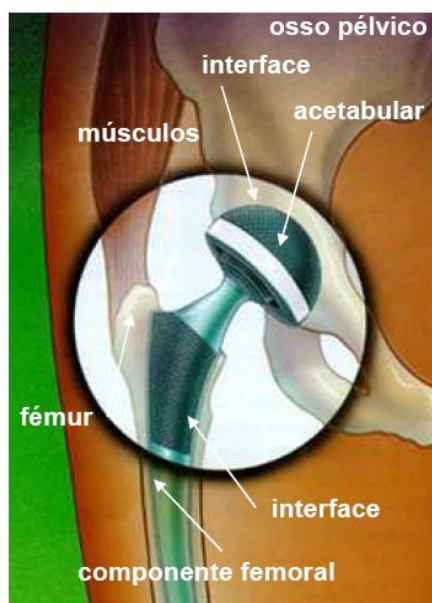


Figura 2: Representação da componente acetabular e femoral [8].

2.2. Biomateriais

A biocompatibilidade dos materiais utilizados em biomedicina (no caso, da artroplastia total da anca) é uma das características que devem ser tidas em conta no processo de selecção de materiais.

A principal característica que distingue um biomaterial de qualquer outro material é a sua capacidade de coexistência com tecidos vivos, sem lhes causar danos [9].

Desde a antiguidade que são utilizados materiais para substituição de tecidos vivos, como por exemplo, dentes de ouro e globos oculares de vidro. No entanto foi apenas no século XX que a utilização de implantes se generalizou. As definições de biomaterial, biocompatibilidade, e biofuncionalidade foram pela primeira vez estabelecidas por David Williams em 1987 [10]:

“O Biomaterial é um material viável usado em dispositivos (médicos), projectado para interagir com sistemas biológicos.”

“A Biocompatibilidade é a capacidade de um material, numa situação específica, desencadear uma resposta adequada no paciente.”

“A Biofuncionalidade é a capacidade que o material tem de substituir a função atingida”

Os biomateriais são utilizados em diferentes aplicações médicas, nomeadamente, implantes, equipamento cirúrgico, membranas de diálise, e biosensores. Deste modo, é evidente que tanto os requisitos mecânicos como os de biocompatibilidade sejam diferentes de aplicação para aplicação.

A biocompatibilidade, ou seja, o desempenho dos biomateriais e a resposta dos tecidos vivos à presença de materiais estranhos, é influenciada por diferentes factores, nomeadamente por características intrínsecas dos materiais utilizados e por condições do doente (idade, sexo, estado geral de saúde, estilo de vida, etc.) assim como pela qualidade das intervenções médicas.

O desempenho dos biomateriais depende das suas propriedades de massa e superficiais, que por sua vez dependem da composição química, da morfologia e da macro e microporosidade. As propriedades de massa mais importantes são a cristalinidade e as propriedades elásticas. As propriedades superficiais mais importantes são a topografia, a

hidrofobicidade, a resistência à corrosão e ao desgaste, a cor, a resistência térmica e as propriedades reológicas.

Um dos materiais biocompatíveis que é mais frequentemente utilizado em implantes é o polietileno. No entanto, a susceptibilidade ao desgaste é elevada, podendo provocar a osteólise, uma das principais causas de insucesso na artroplastia total da anca.

A osteólise desenvolve-se do seguinte modo [11]: verifica-se o aparecimento de uma cápsula fibrosa no contacto do implante com os tecidos vivos que vai aumentando de espessura quando sujeita a cargas cíclicas (aquando da locomoção), até que se separa do osso, formando-se produtos de desgaste. Com a formação de partículas devido ao desgaste ocorre a reabsorção por parte do tecido ósseo, desenvolvendo-se uma inflamação asséptica, agravada pelas partículas de desgaste. A cápsula fibrosa afasta os tecidos que envolvem o implante formando um meio de protecção, sendo que, nesta fase a prótese torna-se instável, ocorrendo a destruição e a diminuição do tecido ósseo (osteólise), sendo necessário recorrer a uma cirurgia de revisão para remoção e substituição da prótese.

Por forma a diminuir as partículas de desgaste (que são o factor de aceleração da osteólise), torna-se importante o desenvolvimento de novos biomateriais para permitir que o tempo de vida da prótese seja prolongado (por diminuição das taxas de desgaste).

2.2.1. Materiais Compósitos

Tal como foi referido anteriormente, um dos materiais poliméricos que tem vindo a ser utilizado para aplicações na artroplastia total da anca, nomeadamente para a componente acetabular, é o polietileno de alta densidade e elevado peso molecular (UHMWPE). Para melhorar as suas propriedades mecânicas têm vindo a ser estudadas diferentes metodologias para o desenvolvimento de novos materiais, nomeadamente, através de alterações do próprio UHMWPE, utilizando para isso o método de ligações cruzadas (*crosslinking*), e/ou através da utilização de materiais de reforço na matriz polimérica, como por exemplo, a hidroxiapatite, as fibras de carbono e os nanotubos de carbono.

O método de ligações cruzadas (*crosslinking*)

Uma das metodologias que têm vindo a ser desenvolvidas para o melhoramento do UHMWPE é através do método de ligações cruzadas, que consiste em aumentar as

ligações cruzadas do polímero. Para conseguir tal objectivo, o UHMWPE é normalmente sujeito a irradiação por radiação gama.

No trabalho desenvolvido por *Ebru O. et al* [12], o UHMWPE foi sujeito a uma irradiação com radiação numa gama de 10 a 500 KGy. Esta radiação permite destruir as regiões cristalinas e desta forma permitir a recombinação dos radicais livres nessas regiões. Neste estudo foram utilizados dois tipos de atmosfera aquando da irradiação: azoto e ar. Fizeram igualmente um estudo com o tipo de atmosfera aquando da refrigeração. Concluíram que o melhor processo para aumentar as ligações cruzadas seria através de uma irradiação com 250 KGy numa atmosfera de azoto. Verificaram igualmente que o arrefecimento ao ar permitia obter melhores resultados experimentais. Ensaaios mecânicos foram efectuados às diferentes amostras, tendo sido provado, para as amostras de teste produzidas nas melhores condições (radiação com 250KGy, com azoto e arrefecido ao ar), uma diminuição da taxa de desgaste na ordem dos 40%, quando comparado com as amostras de UHMWPE sem qualquer tratamento de irradiação.

Hidroxiapatite

Uma técnica eficaz para melhorar as propriedades mecânicas do UHMWPE é através da utilização de materiais de reforço. A hidroxiapatite mostrou ser um dos materiais a ser utilizado como material de reforço.

A hidroxiapatite (HA) é um biocerâmico $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$, duro e frágil, mas com boas propriedades ligantes à matriz polimérica. *Liming F. et al* [13] estudaram o reforço do UHMWPE com HA. Para tal utilizaram a técnica de mistura mecânica para a preparação do material compósito. As amostras de teste foram obtidas por extrusão de dupla rosca. Este processo de produção permitiu obter uma boa dispersão da hidroxiapatite na matriz polimérica, como se verifica nas imagens SEM da figura 3.

Os mesmos autores fizeram um estudo das propriedades mecânicas do compósito e obtiveram um aumento de 11 vezes do módulo de Young (relativamente ao UHMWPE puro) para uma percentagem de 28% de HA. Sabendo que a HA é um material cerâmico duro a adição deste material ao UHMWPE permitiu reduzir a resistência à fractura do material compósito. No estudo realizado pelos autores, foi observado que compósito apresenta uma ductilidade de 300%.

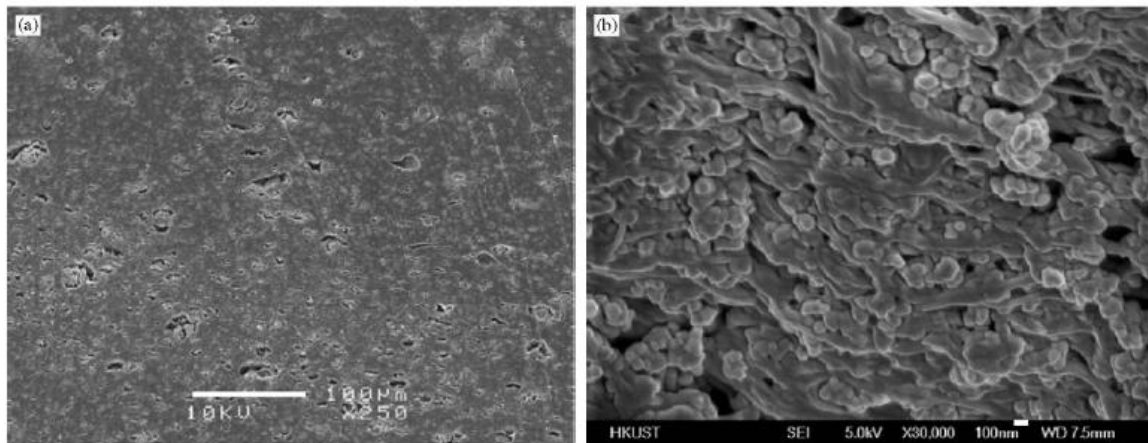


Figura 3: Imagem SEM do compósito HA/UHMWPE: a) dispersão global b) microestrutura detalhada [13].

Fibras de carbono

Um outro material de reforço ao UHMWPE que tem vindo a ser estudado, são as fibras de carbono. No trabalho desenvolvido por *M. C. Galetz et al* [14] foram utilizados percentagens de fibras de carbono de 5 e 10 wt%. As fibras utilizadas possuem um diâmetro de 100 – 200 nm e um comprimento de 30 – 100 µm. *Galetz et al*, observaram uma boa homogeneidade das fibras na matriz, no que se traduziu num melhoramento das propriedades mecânicas do compósito, mantendo a ductilidade do UHMWPE. Verificaram igualmente um aumento do valor do módulo de Young de 17% e 20% correspondendo a 5 wt% e a 10 wt% de fibras de carbono, respectivamente, mantendo a ductilidade da matriz polimérica. Tal como se observa na figura 4, foi verificada uma diminuição da taxa de desgaste na ordem dos 33% para o reforço de 5 wt% de fibras de carbono na matriz polimérica. Para 10 wt% verifica-se um aumento da taxa de desgaste, à qual os autores atribuem como podendo estar relacionado com uma possível aglomeração das fibras de carbono no UHMWPE.

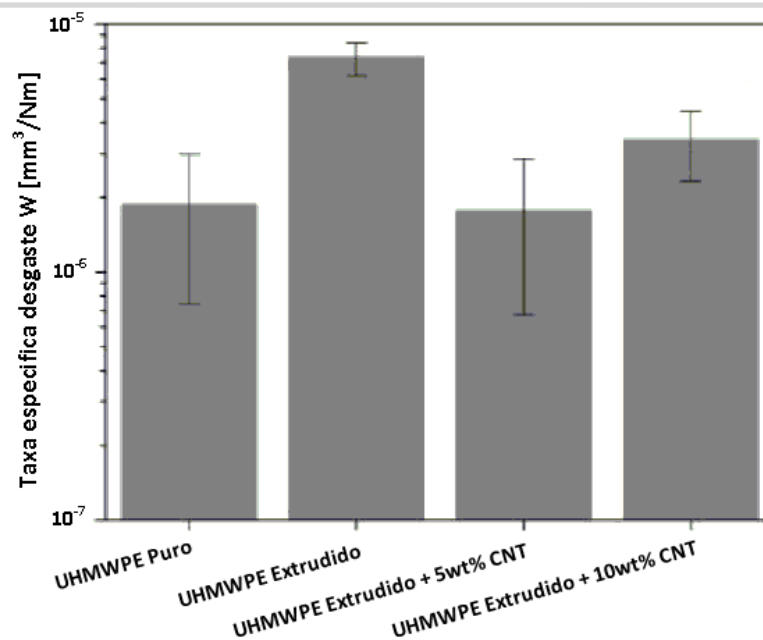


Figura 4: Gráfico da taxa de desgaste do UHMWPE em função da percentagem de fibras de carbono introduzidas. Adaptado de [14].

Nanotubos de carbono

Nos últimos anos os nanotubos de carbono (CNT) têm vindo a ser considerados como um possível material de reforço para o UHMWPE, dadas as suas excelentes propriedades físicas e mecânicas.

Cálculos teóricos e medidas experimentais, têm revelado propriedades excepcionais para os CNTs, nomeadamente um elevado módulo de Young, que pode atingir cerca de 1TPa [15].

Quine L. et al [16], estudaram o reforço do UHMWPE com 1% CNTs e obtiveram um aumento no módulo de Young 42%. *Yeong-Seok Z. et al* [17], estudaram as propriedades mecânicas de compósitos, com o reforço de diferentes percentagens de CNTs (0 – 0.5 wt%) na matriz polimérica. Os principais resultados experimentais que obtiveram estão apresentados na figura 5. Tal como se verifica na figura 5 a) a dureza do compósito aumentou com o aumento de concentração de CNTs (0.05 para 0.1Kg/mm²). Na figura 5 b) mostra a cristalinidade, verificando que esta não sofreu qualquer alteração com o aumento da concentração de CNTs. Foi igualmente verificado um aumento do coeficiente de atrito com o aumento da concentração de CNTs (figura 5 c)). Verificaram que para uma concentração de 0.5% de CNTs, o coeficiente de atrito aumentou cerca de 50% (aumento de 0.05 para 0.1). A perda por desgaste está apresentada no gráfico da figura 5 d). Para o desgaste, foi observada uma diminuição da perda por desgaste com o aumento da

percentagem de CNTs na matriz polimérica, apresentando o valor mínimo para uma concentração de CNTs de 0.5wt%.

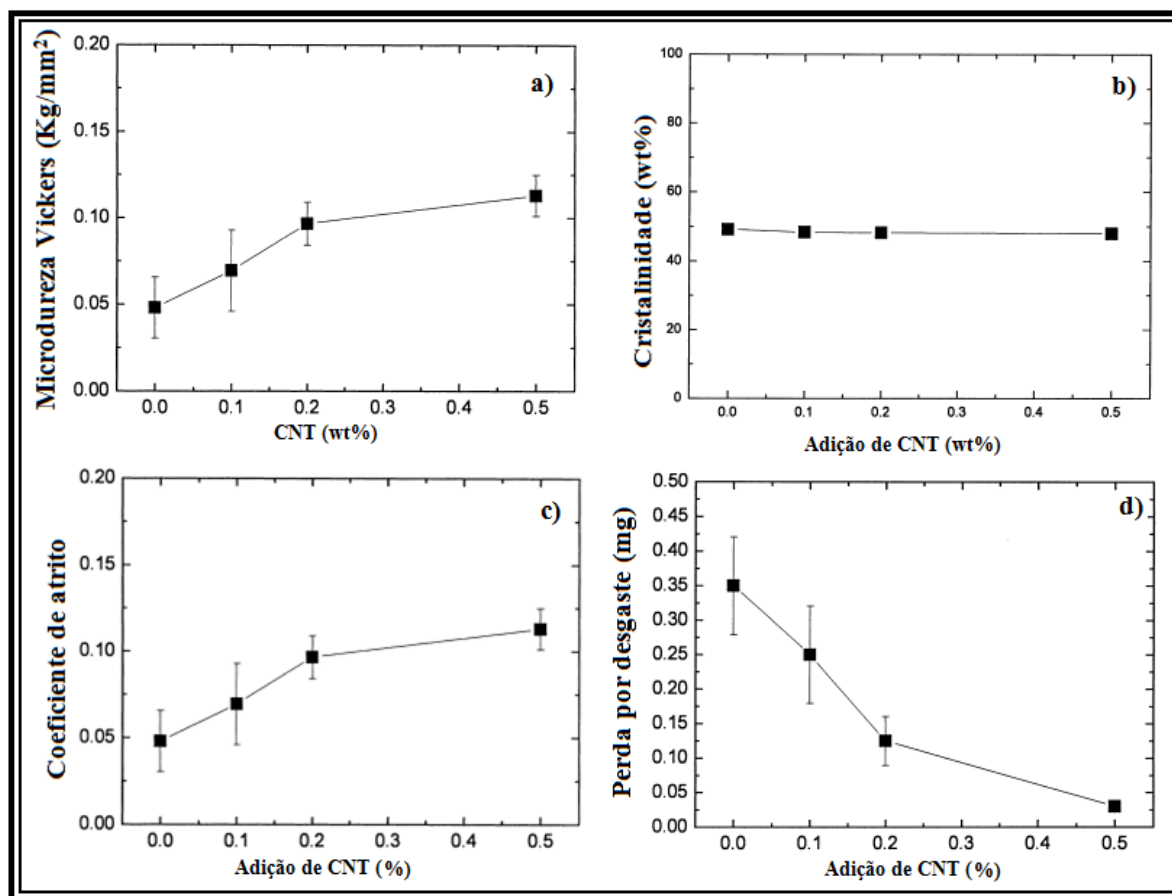


Figura 5: (a) Variação da dureza, à escala Vickers, em função da adição de CNT; (b) variação da cristalinidade em função da concentração de CNT; (c) variação do coeficiente de atrito em função da concentração de CNT; (d) variação da perda por desgaste em função da adição de CNT. Adaptado de [17]

3. Materiais

3.1. UHMWPE

O polietileno é provavelmente o polímero mais utilizado no dia-a-dia. Este polímero pode ser encontrado em inúmeras aplicações, desde embalagens, frascos de champô e de iogurtes, assim como em coletes à prova de bala. É um material versátil, com uma estrutura muito simples, a mais simples de todos os polímeros comerciais. Uma molécula de polietileno consiste numa cadeia larga de átomos de carbono, com os átomos de hidrogénio unidos a cada átomo de carbono. Na figura 6 mostra-se a estrutura do polietileno, uma estrutura contínua de átomos de carbono ligados a hidrogénio.

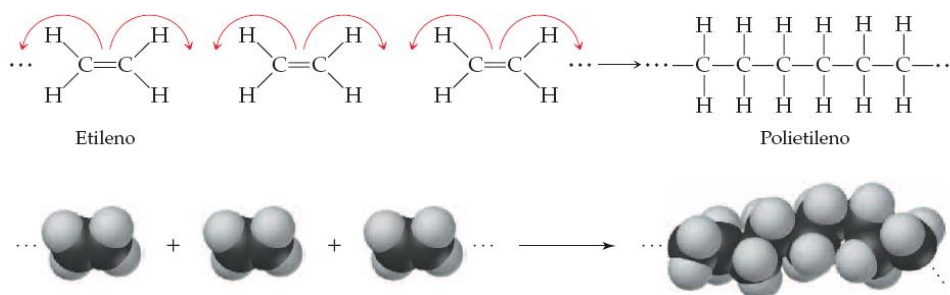


Figura 6: Representação esquemática da polimerização por adição do polietileno. Adaptado de [18]

Em alguns casos, a estrutura simples do polietileno pode ser um pouco mais complexa. Alguns dos carbonos, em vez de estarem ligados a hidrogénio, têm associadas largas cadeias de polietileno. A isto chama-se polietileno ramificado (figura 7), sendo este de baixa densidade, o LDPE (*low density polyethylene*). Quando existem menos ramificações, chama-se HDPE (*high density polyethylene*), sendo este polietileno de alta densidade. O polietileno linear (sem ramificações), como se pode constatar na figura 8, é muito mais forte que o polietileno ramificado, sendo o polietileno ramificado mais fácil de obter devido à polimerização simples e aleatória.

Outro tipo de polietileno, é o polietileno de alta densidade e elevado peso molecular (*Ultra High Molecular Weight Polyethylene* - UHMWPE), que possui propriedades físicas e mecânicas melhoradas (face aos anteriores) e que quase não tem ramificações, possuindo no entanto, uma cadeia extremamente longa.

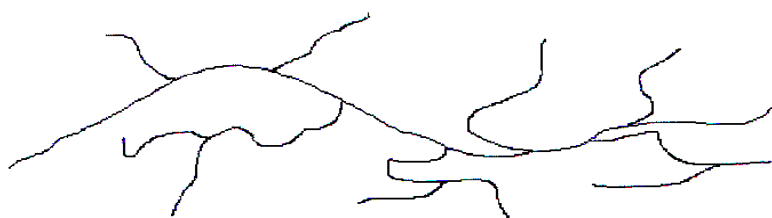


Figura 7: Molécula de polietileno ramificado de LDPE. [18]



Figura 8: Molécula de polietileno linear. [18]

Sendo o UHMWPE processado por polimerização catalisada por metalocénicos, permite que o UHMWPE possua um conjunto de características que o torna superior aos outros termoplásticos quanto à resistência à abrasão, resistência à fractura por impacto, resistência ao tensofissuramento, inércia química, baixo coeficiente de atrito, auto lubrificação, absorção de ruídos e não absorção de água [19].

Tabela 1: Características dos principais polímeros [19].

Características	Polímero		
	HDPE (ramificado)	LDPE (linear)	UHMWPE
Massa molar (g/mol)	140.000	200.000 a 500.000	3 a 8×10^6
Processo fabríco	Polimerização Vinívula por radicais livres	Polimerização Ziegler-Natta	Polimerização Catalisada por metallocénicos

Tal como foi referido, a massa molar do UHMWPE é extremamente elevada, ($3 - 8 \times 10^6$ g/mol), o que faz com que a sua viscosidade seja extremamente elevada no estado fundido, aproximando o seu índice de fluidez a zero. Desta forma é impossível processá-lo pelo método convencional de injeção. Assim os métodos normalmente empregues no processamento do UHMWPE são os de compressão em prensa de pratos quentes, ou extrusão por êmbolo, por meio dos quais são obtidas chapas, blocos e perfis circulares semi-acabados para posterior acabamento por fresagem.

As tendências de utilização do UHMWPE estão a crescer de forma bastante acentuada sendo que, nos últimos vinte anos, houve um crescimento de mais de 600% na sua utilização em vários ramos, nomeadamente no ramo industrial e biomédico.

Ramo Industrial:

A nível industrial pode-se encontrar o UHMWPE em diferentes sectores como: na logística, no layout de produção, na alimentar, no sector automóvel, na segurança, no desporto. Um resumo das principais aplicações do UHMWPE no ramo industrial está apresentado na tabela 2.






Tabela 2: Aplicações do UHMWPE no ramo industrial.

Indústria [20] (Layout de produção)	Indústria [21] (Alimentar)	Indústria [21,22] (Automóvel)	Segurança [23] (Fibras UHMWPE)	Desporto [24,25,26]
<ul style="list-style-type: none"> -Guias de curva -Guias de deslizamento -Guias de correia -Guias de corrente -Roscas sem fim 	<ul style="list-style-type: none"> -Tábuas de cozinha -Rolos para massa -Espátulas 	<ul style="list-style-type: none"> - Forros de cabine -Invólucro das baterias -Apoio de radiador 	<ul style="list-style-type: none"> - Capacetes -Coletes a prova de bala 	<ul style="list-style-type: none"> - Prachas de Snowboard, e Ski -Rodas para patins -Pista de gelo
				

Ramo biomédico:

A nível médico pode ser aplicado em praticamente todas as artroplastias existentes. Na tabela 3 está presente as principais aplicações biomédicas.

Tabela 3: Aplicações do UHMWPE no ramo biomédico.

Anca [27]	Joelho [28]	Cotovelo [29]	Ombro [29]	Coluna [30]
- Componente acetabular	-Componente da tibia de suporte	-Componente Haste do rádio	- Componente glenoidal	- Discos intervertebrais
				

UHMWPE utilizado no presente trabalho

No presente trabalho foi utilizado o UHMWPE fornecido pela empresa Ticona Inc, na Alemanha. O material usado foi o GUR 1020, que é normalmente utilizado em implantes ortopédicos, possuindo propriedades antioxidantes e sendo bio-compatível. As suas especificações são as seguintes: densidade de 930Kg/m^3 , dimensão média das partículas de $140\mu\text{m}$ e peso molecular médio de 3.5 milhões g/mol. Na figura 9 é apresentado uma fotografia do UHMWPE utilizado (a) uma imagem SEM (b), onde se pode observar a estrutura fibrilar do UHMWPE.

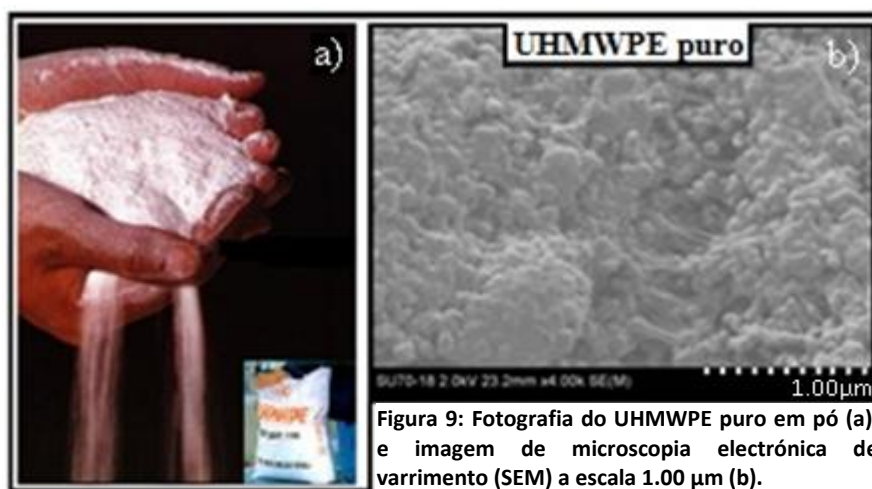


Figura 9: Fotografia do UHMWPE puro em pó (a), e imagem de microscopia electrónica de varrimento (SEM) a escala $1.00\mu\text{m}$ (b).

3.2. Nanotubos de Carbono

O carbono é o elemento químico mais versátil da natureza, formando a base para os tecidos biológicos, e está presente numa infinidade de moléculas compondo estruturas com propriedades inteiramente distintas, como é o caso do diamante e da grafite (figura 10). O que torna o carbono num elemento com características fora do normal, é a sua capacidade de assumir ligações químicas de natureza distinta e com diferentes hibridizações (sp , sp^2 e sp^3), possibilitando até quatro ligações covalentes.

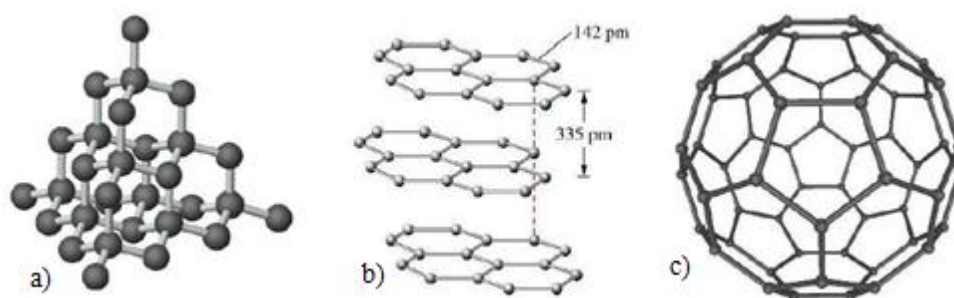


Figura 10: Estrutura a) Diamante, b) Grafite e c) Fullerenos (C_{60}) [31].

Até ao ano de 1985 o diamante e a grafite eram as duas únicas formas cristalinas conhecidas do carbono. A intensa procura de novas estruturas de carbono a partir da análise espectral estelar, levou à síntese de estruturas fechadas de carbono na forma de *Fullerenos* (C_{60}) (figura 10 c)) por *Kroto et al* em 1985 [31].

Uma intensa procura por outras estruturas fechadas de carbono, levou a descoberta dos nanotubos de carbono (CNT) em 1991 por *S. Iijima. et al* [32], utilizando o método da descarga por arco. *Iijima* observou os “fullerenos” alongados com diâmetro mínimo de cerca de 0,7 nm e comprimento de vários micrómetros formados por camadas concêntricas que mais tarde viriam a chamar-se nanotubos de carbono.

Estudos posteriores mostraram que os nanotubos de carbono (CNTs) são formados por folhas de grafeno enrolados na forma de cilindros, em que os átomos de carbono formam ligações covalentes bastante fortes, sp^2 . Os CNTs formam estruturas tubulares com diâmetros que podem variar desde 1 nm até dezenas de nanómetros, com comprimentos a variar desde o micrómetro até ao milímetro.

Existem pelo menos, dois tipos de nanotubos: nanotubos de parede simples (*Single Walled Nano Tube* - SWNT) que são formados por uma única camada (Figura 11 (a)) e nanotubos de paredes múltiplas (*Multi Walled Nano Tube* - MWNT) sendo formados por diversas camadas concêntricas (Figura 11 (b)) [32].

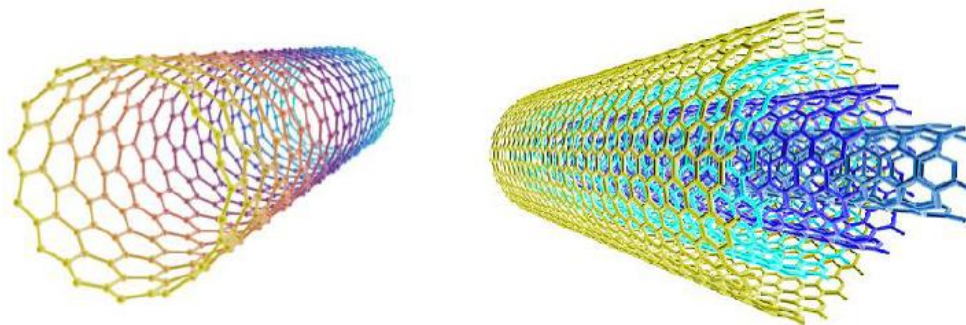


Figura 11: Nanotubo (a) de parede simples (SWNT) e (b) de paredes múltiplas (MWNT) [32].

Existe uma infinidade de tipos de CNTs com diferentes simetrias axiais, dependendo da orientação do plano cristalino do grafeno sobre a superfície tubular. A estrutura geométrica dos nanotubos de carbono é definida por meio do seu vector de base a_1 e a_2 que definem a célula unitária na estrutura hexagonal do grafeno, e este é dado por $C = n a_1 + m a_2$, sendo (n e m) vectores quirais (Figura 12).

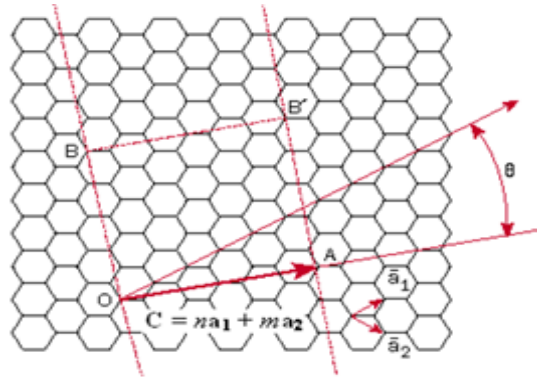


Figura 12: Imagem esquemática da geometria do nanotubo. A linha a negrito corresponde ao vector quiral, na direcção perpendicular ao eixo do tubo. As linhas paralelas (BO) e (B'A) correspondem às linhas que se unem para formar o nanotubo [32].

Um SWNT é inteiramente definido pelo seu vector quiral ou, analogamente, pelo par de índices inteiros (n, m) . O diâmetro d e o ângulo quiral θ (figura 12) de SWNT são dados em função do comprimento, da ligação C – C ($a = 1,44 \text{ \AA}$), e dos índices (n, m) por:

$$d = \sqrt{3} \frac{a}{\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + nm} \quad (1)$$

$$\tan \theta = \frac{m\sqrt{3}}{2n+m} \quad (2)$$

O restringimento quântico ao longo da circunferência do tubo possibilita que os nanotubos apresentem comportamento metálico ou semiconductor dependendo da sua quiralidade. Se a diferença entre os índices quirais (n,m) for um múltiplo de 3 ou zero, então o nanotubo é metálico, caso contrário é semiconductor [33].

Os MWNT podem suportar uma enorme densidade de corrente eléctrica, dados experimentais comprovam que estes podem ser mil vezes superior aos metais, como a prata e o cobre. De igual forma, apresentam uma elevada condutividade térmica ao longo do eixo do tubo, podendo atingir 6000 W/mK , muito maior do que a densidade térmica do cobre que é cerca de 385 W/mK . A adição de nanotubos, como material de reforço, em materiais poliméricos pode aumentar até 125% a condutividade térmica no material. Os nanotubos de carbono possuem igualmente boa estabilidade a elevadas temperaturas, superior a 2800 °C em vácuo, e entre 480 e 710 °C em atmosfera ambiente, dependendo do grau de cristalinidade [34].

Além das excepcionais propriedades eléctricas e de condução, os CNTs são materiais com propriedades mecânicas excelentes, uma vez que são extremamente resistentes, possuindo um módulo de Young na ordem de 1 TPa e uma resistência máxima à tracção de 63 GPa (medida experimental). Para nanotubos livres de defeito espera-se que a sua resistência

máxima à tracção possa atingir os 300 GPa, ou seja, pode ser de 10 a 100 vezes superior à resistência à tracção do aço, por unidade de peso. Os CNTs possuem ainda a característica de absorverem deformação e retornarem a sua forma original. [35,36]

As excelentes propriedades mecânicas e electrónicas destas estruturas aliadas às propriedades químicas especiais dos compósitos dos materiais à base de carbono conduziram os CNTs a um estatuto na nanotecnologia comparável ao do silício na microelectrónica.

Tais características fazem dos nanotubos um elemento especialmente interessante no desenvolvimento das nanociências, em nanotecnologia e na microelectrónica actual.

Um dos grandes atractivos dos CNTs prende-se com as suas enormes aplicações tecnológicas, podendo ser utilizado no desenvolvimento de nanofios, nanotransistores, em telas por emissão de campo, em novas ligas leves reforçadas, na funcionalização de materiais e superfícies, em sensores bioquímicos e na fabricação de pontas de microscopia de força atómica (AFM) [37].

CNTs utilizados no presente trabalho

Tendo como base as excelentes propriedades físicas e mecânicas dos CNTs, foram utilizados como material de reforço da matriz polimérica de UHMWPE. Desta forma, os CNTs utilizados no trabalho desenvolvido no âmbito desta tese são de parede múltipla e foram adquiridos à empresa Shenzhen nanotech Port Co., Lta, na China. As características dos CNTs utilizados são: diâmetro entre 60 – 100 nm, comprimento de 5 - 15 μm com um grau de pureza superior a 95% e densidade de 2.16 g/cm^3 . Na figura 13 está apresentado uma fotografia dos nanotubos de carbono utilizados, e uma imagem adquirida por microscopia electrónica de varrimento (SEM).

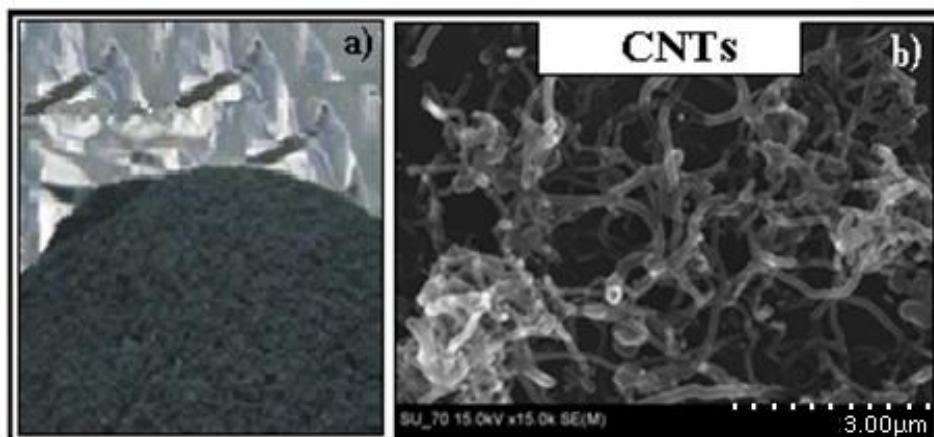


Figura 13: (a) Fotografia dos CNTs utilizados, e (b) imagem SEM evidenciando a sua estrutura tubular.

3.3. Compósitos CNT/UHMWPE

Para a preparação do material compósito foi necessário proceder-se, inicialmente, à funcionalização dos CNTs por forma a aumentar o número de radicais livres e assim conseguir-se a uma mistura mais homogénea e uniforme dos CNTs na matriz polimérica (UHMWPE).

Para a mistura dos CNT com o UHMWPE foi utilizada a técnica de mistura mecânica (*ball – milling*). Esta técnica mostrou ser eficaz e de ser de implementação bastante simples.

3.3.1. Tratamento químico

Por forma a aumentar o número de radicais livres dos CNTs, para permitir uma boa dispersão dos CNTs na matriz polimérica (UHMWPE), foi efectuado um tratamento químico de acordo com *Esumi et al* [38]. Os nanotubos foram tratados do seguinte modo:

- 1- Adicionou-se H_2SO_4 e HNO_3 , numa proporção de (3:1) aos CNTs;
- 2- Colocou-se a mistura num agitador magnético (*hot plate stirrer*), à temperatura de 160 °C durante 30 minutos, de forma a atingir uma mistura homogénea;
- 3- Deixou-se arrefecer a mistura até à temperatura ambiente (mistura exoenergética);
- 4- Por último, limpou-se os CNTs dos ácidos com água destilada, até que estes apresentem um $pH \approx 7$;
- 5- No final do processo, os CNTs encontram-se aglomerados, pelo que é necessário “esmagá-los” para os reduzir novamente a pó.

3.3.2. Mistura mecânica

Para a preparação do material compósito (CNT/UHMWPE), foi utilizada a técnica de mistura mecânica (*ball – milling*). Para proceder à mistura é utilizado um vaso no qual é colocado o material, em pó, a ser misturado (CNT e UHMWPE) nas preparações pretendidas e esferas cerâmicas de diferentes diâmetros, num total de ≈ 3 vezes a massa do material introduzido.

Após a introdução do material em pó e das esferas no vaso, tapa-se e insere-se num agitador mecânico como o que está presente na figura 14. O tempo de mistura foi previamente optimizado, como sendo de 45 min [39].

Foram preparados vários compósitos com diferentes concentrações volúmicas de CNT, na matriz polimérica, nomeadamente: 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, e 2.0%. Desta forma será possível estudar a influência da concentração de CNT no UHMWPE e a sua influência nas propriedades físicas e mecânicas. Desta forma, pretende-se determinar qual a concentração mínima/ótima de CNTs que deve ser adicionado ao polímero para que o compósito apresente propriedades melhoradas.

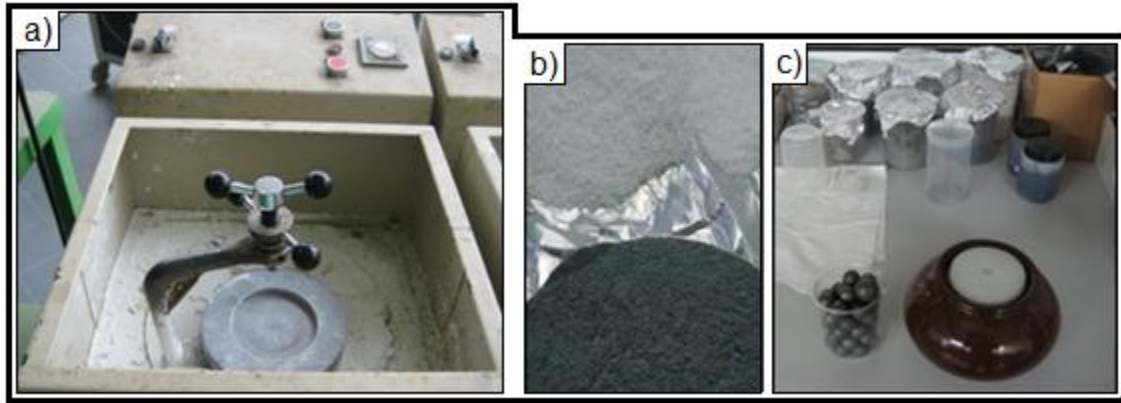


Figura 14: Agitador mecânico (a), CNTs e UHMWPE (b)), esferas e vaso utilizados para a mistura, e compósitos (c).

Para cada concentração volúmica de CNTs foi preparada uma massa total de compósito de 300g. Para determinar a massa de CNTs necessária, correspondente a cada percentagem volúmica de CNTs, foram efectuados cálculos, tendo em conta a densidade dos CNTs, e do UHMWPE. Assim, os cálculos efectuados foram os seguintes:

$$m_{TOTAL} = 300g$$

$$m_{esferas} = m_{Compósito} \times 3 \Leftrightarrow m_{esferas} = 300 \times 3 = 900g$$

$$\rho_{UHMWPE} = 0.91 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{CNT} = 2.16 \text{ g/cm}^3$$

$$m_{TOTAL} = m_{UHMWPE} + m_{CNT} \quad (3)$$

$$\rho_{CNT} = \frac{m_{CNT}}{V_{CNT}} \Leftrightarrow V_{CNT} = \frac{m_{CNT}}{\rho_{CNT}} \quad (4)$$

$$\rho_{UHMWPE} = \frac{m_{UHMWPE}}{V_{UHMWPE}} \Leftrightarrow V_{UHMWPE} = \frac{m_{UHMWPE}}{\rho_{UHMWPE}} \quad (5)$$

$$CNT\% = \frac{V_{CNT}}{V_{UHMWPE}} \times 100 \Leftrightarrow V_{CNT} = \frac{CNT\% \times V_{UHMWPE}}{100} \quad (6)$$

$$m_{TOTAL} = [(\rho_{CNT} \times V_{CNT}) + (\rho_{UHMWPE} \times V_{UHMWPE})] \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow m_{\text{CNT}} = \left[\frac{m_{\text{TOTAL}}}{1 + \left(\frac{\rho_{\text{UHMWPE}} \times 100}{\rho_{\text{CTN}} \times \text{CNT}\%} \right)} \right]$$

Calculando para 0.2 % CNT:

$$m_{\text{CNT}} = \frac{300}{1 + \frac{0.91 \times 100}{2.16 \times 0.2}} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow m_{\text{CNT}} = 1.42 \text{ g}$$

Como,

$$m_{\text{UHMWPE}} = m_{\text{TOTAL}} - m_{\text{CNT}} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow m_{\text{UHMWPE}} = 300 - 1.42 \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow m_{\text{UHMWPE}} = 298.58 \text{ g}$$

Para as restantes percentagens volúmicas de CNTs foi utilizado o mesmo procedimento. Na tabela 4 estão apresentados os diferentes valores de massa para os CNTs assim como para o UHMWPE.

Tabela 4: Percentagens volúmicas utilizadas de CNT e massas calculadas.

%CNT	m_{CNT} (g)	m_{UHMWPE} (g)
0.2	1.42	298.58
0.4	2.82	297.18
0.6	4.21	295.79
0.8	5.59	294.41
1	6.96	293.04
2	13.60	286.40

3.4. Análise da dispersão dos CNTs no UHMWPE

Para averiguar a distribuição dos CNTs na matriz polimérica para os diferentes compósitos, estes foram analisados por microscopia electrónica de varrimento (SEM). Na figura 15 são apresentadas imagens da mistura em pó e das imagens SEM recolhidas. Tal como se pode observar, verifica-se que os CNTs se encontram uniformemente distribuídos no UHMWPE, para todas as concentrações volúmicas estudadas. De igual forma, apresentam um tamanho homogéneo para cada concentração estudada.

A partir das imagens apresentadas é possível calcular o diâmetro dos CNTs, tendo sido determinado um diâmetro de $\approx 80\text{nm}$. Este valor encontra-se dentro das especificações dos CNTs fornecidas pelo fabricante.

A análise por SEM permite concluir que a técnica de mistura utilizada (mistura mecânica) apesar de simples, permite obter uma mistura homogênea dos CNTs na matriz polimérica (UHMWPE), não destruindo a integridade dos CNTs.

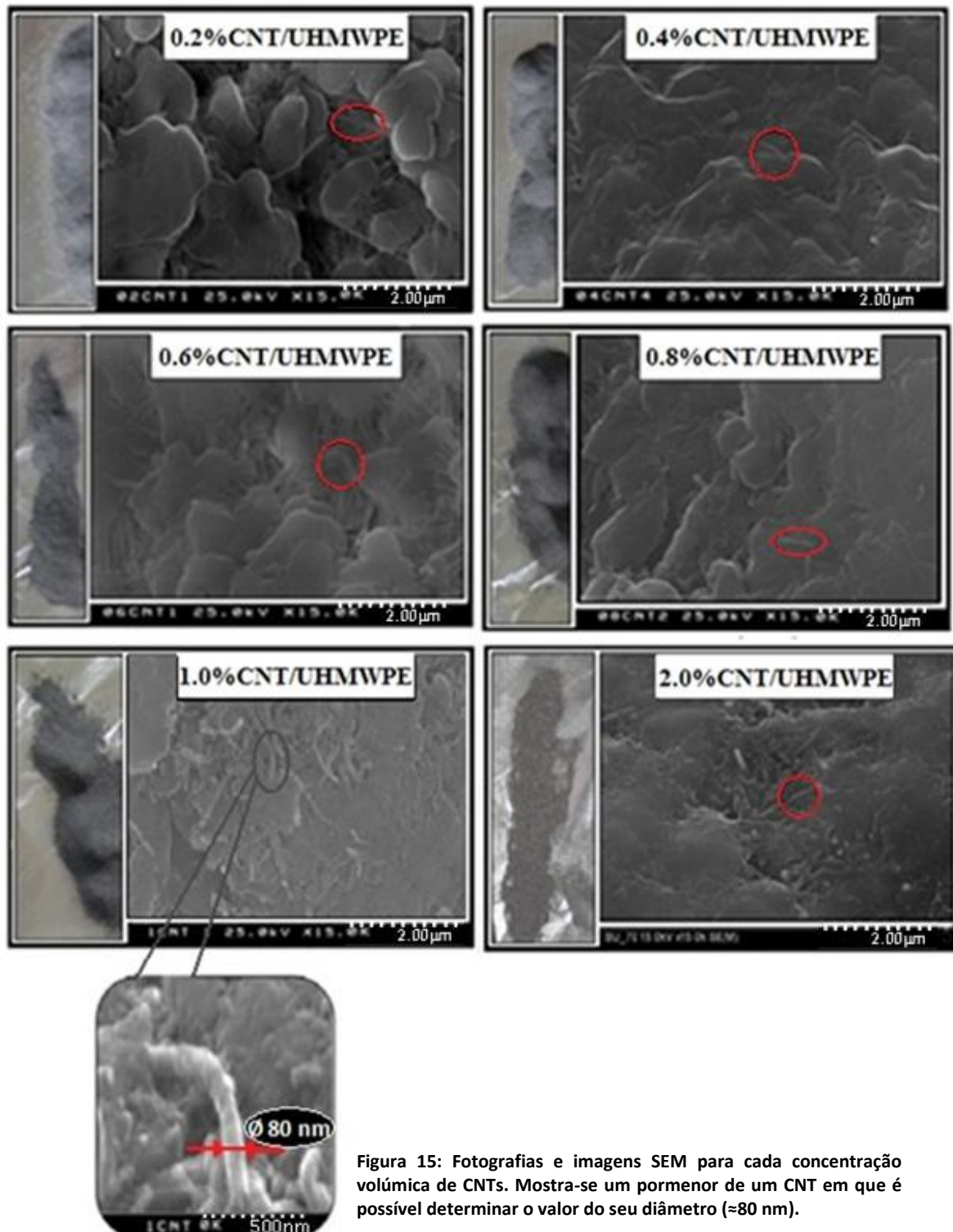


Figura 15: Fotografias e imagens SEM para cada concentração volúmica de CNTs. Mostra-se um pormenor de um CNT em que é possível determinar o valor do seu diâmetro ($\approx 80\text{nm}$).

4. Planeamento experimental

Tal como já foi referido anteriormente, o UHMWPE possuiu uma viscosidade elevada, pelo que não pode ser processado pela técnica convencional de injeção, tendo-se recorrido à técnica de compressão em prensa de pratos quentes. Para tal, foi desenvolvido e construído um molde para o processamento do protótipo dos acetábulos. Foi igualmente necessário otimizar o ciclo de compressão. Para o processo de optimização do ciclo de compressão e para o planeamento experimental foi utilizado o método de Taguchi.

4.1. Método de Taguchi

O planeamento experimental (*design of experiment - DOE*) consiste em estudar um sistema, utilizando um número mínimo de ensaios. Esta técnica já tem vindo a ser utilizada desde há vários anos. Em 1925, Sir Ronald Fisher utilizou-a em experiências na agricultura. Anos mais tarde, usando a metodologia do desenvolvimento de métodos de custo na indústria e, tendo por princípio simplificar e clarificar a utilização de um plano experimental, o japonês Dr. Genichi Taguchi desenvolveu um método que se tornou numa ferramenta indispensável para obter a combinação óptima de diferentes parâmetros. Este método ficou denominado, desde então de “Método de Taguchi”, tendo vindo a ser utilizado principalmente nos EUA, na área da qualidade para identificar os factores importantes no controlo estatístico dos processos (parâmetros de controlo e tolerâncias).

A metodologia de Taguchi, baseia-se em planos experimentais que utiliza matrizes ortogonais, permitindo planificar os ensaios por forma a diminuir o número de experiências e obter uma interpretação rápida dos resultados. Outras das vantagens deste método consiste na possibilidade de estudar um elevado número de factores, detectando eventuais interações entre eles, modelizando os resultados e possibilitando a obtenção de resultados com elevada precisão. Este tipo de projecção experimental pode ser realizado em tempos aceitáveis e custos reduzidos, sendo os resultados comparáveis a uma projecção a grande escala.

Tradicionalmente, a influência de determinada variável é estudada de forma independente, isto é, a análise da influência de um determinado factor é feita fixando todos os outros

factores e medindo a resposta do sistema. As informações obtidas limitam o conhecimento do sistema que, para ser complexo, implica uma verificação experimental extensiva e por vezes impraticável. O número total de experiências, N_{total} , envolvidas na caracterização de um sistema com k_i factores, variando cada um a n_i níveis, é dado por:

$$N_{total} = n_i^{k_i} \quad (7)$$

O plano experimental composto pelas N_{total} experiências denomina-se de plano factorial completo.

No entanto, Taguchi em 1987 propôs um conjunto de planos fraccionários, compostos por experiências correspondentes a pontos determinados do plano completo e adaptados a uma grande variedade de situações, como já foi referido, permite minimizar o número de experiências necessárias para atingir determinado nível de desempenho, não sendo necessária a realização de todas as experiências dum plano factorial para estimar o modelo do sistema [40].

O processo experimental proposto por Taguchi é constituído por quatro fases distintas: planificação, condução/aplicação, análise/interpretação, e confirmação. A estratégia da planificação, baseia-se na escolha dos factores e dos níveis associados, em função do objectivo do estudo, a realização de um plano de experiências consiste em adoptar uma estratégia óptima na condução dos ensaios, utilizando pontos do plano factorial completo com o mínimo de ensaios baseados na ortogonalidade.

A nível exemplificativo, se forem identificados 4 factores com 3 níveis cada, e se for utilizado o plano completo, o número total de experiências seria de $N_{total} = 3^4 = 81$ testes. No entanto, se for utilizado a metodologia de Taguchi, aos 4 factores com 3 níveis cada, é associada uma matriz ortogonal L9 (tabela 5), o que corresponde à realização de apenas 9 testes.

Tabela 5: Matriz ortogonal L9 correspondente ao plano completo com 4 factores a 3 níveis cada [40].

Testes	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Resposta
1	1	1	1	1	R1
2	1	2	2	2	R2
3	1	3	3	3	R3
4	2	1	2	3	R4
5	2	2	3	1	R5
6	2	3	1	2	R6
7	3	1	3	2	R7
8	3	2	1	3	R8
9	3	3	2	1	R9

Sendo um método iterativo, as experiências são planificadas de forma a aproximarem-se dos parâmetros óptimos de um processo complexo e/ou para determinar quais os factores determinantes do processo. Normalmente, o primeiro plano de experiências não satisfaz os objectivos experimentais, sendo necessário efectuar outros testes, com factores mais influentes, que conduzam a melhores resultados.

A interpretação dos resultados pode ser feita de forma qualitativa através da análise dos efeitos individuais de cada factor nas respostas do sistema. Este método permite fazer uma previsão das respostas, determinar intervalos de confiança e confirmar os resultados.

Para o estudo da optimização dos parâmetros de saída é efectuado um estudo do quociente sinal/ruído (S/N) e, para o estudo da influência dos parâmetros na variação da resposta, existem três possíveis categorias de análise: “smaller is better”, “nominal is better” e “bigger is better”. Através desta análise chega-se à melhor resposta dos testes efectuados. Por fim, é realizado o ensaio de confirmação para comparar com o valor da resposta previsto pelo método [40].

4.2. Aplicação do método de Taguchi

Tal como foi anteriormente referido, para o processamento do material foi utilizada a técnica de compressão em prensa de pratos quentes tendo sido efectuado o planeamento experimental através da aplicação da metodologia de Taguchi.

4.2.1. Equipamento experimental

(a) Prensa de pratos quentes

A prensa de pratos quentes, consiste numa máquina sólida com dois pratos aquecidos (um superior e outro inferior). O aquecimento dos pratos pode ser controlado de forma independente, sendo possível variar a temperatura numa vasta gama de temperaturas: 20 - 300°C. Com o auxílio de um cilindro hidráulico, o prato superior, movimenta-se verticalmente podendo atingir uma pressão máxima de $\approx 3500\text{Psi}$. O controlo da prensa é feito de modo independente no canto superior direito da máquina utilizada. Na Figura 16 mostra-se a prensa de pratos quentes utilizada.

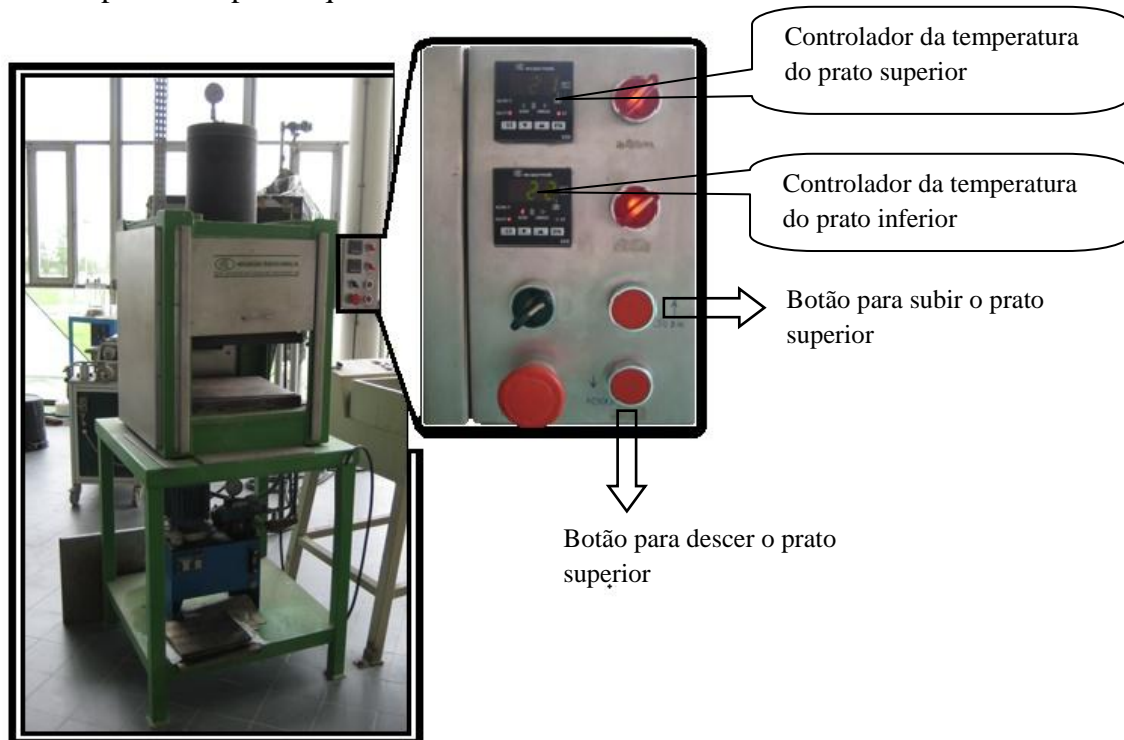


Figura 16: Prensa de pratos quentes utilizada, e sistema de controlo.

(b) Molde

O molde construído foi desenvolvido por forma a poder ser utilizado na prensa de pratos quentes. Este consiste em seis cavidades de iguais dimensões permitindo obter 6 protótipos

de acetábulo em cada ensaio efectuado. Na figura 17 é apresentado o modelo esquemático do tipo de molde utilizado.

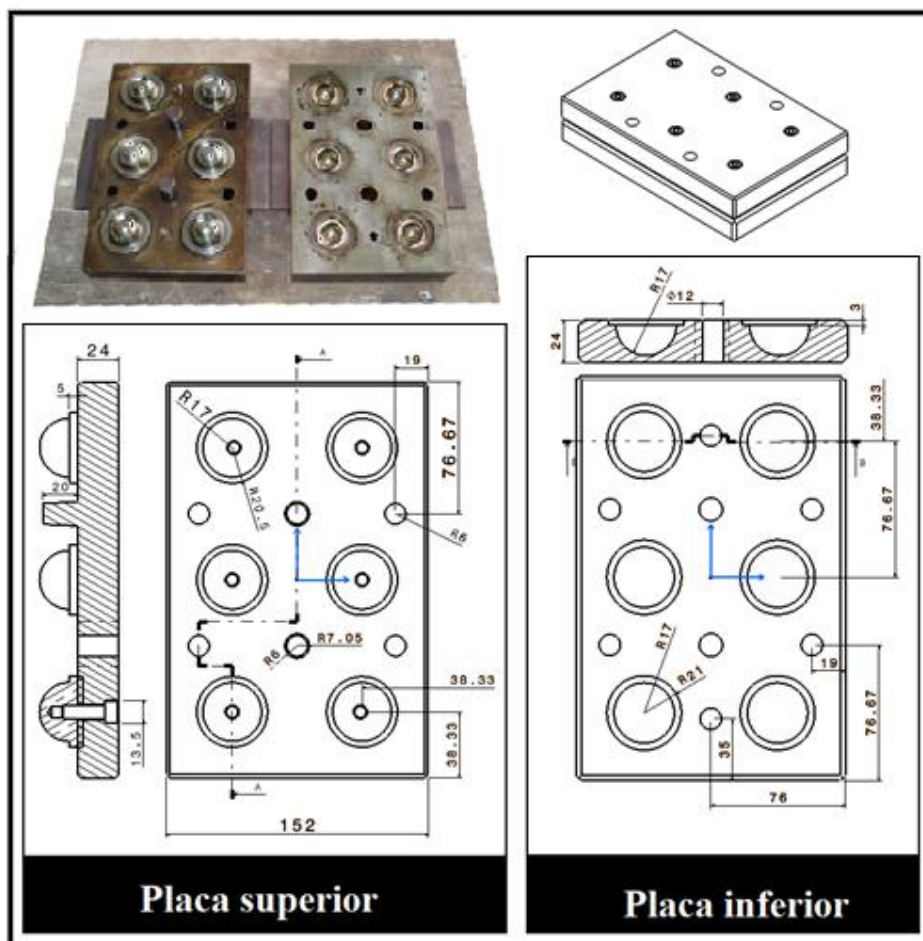


Figura 17: Molde multi – cavidade utilizado, e suas dimensões.

(c) Termopar

Para ser possível uma monitorização em tempo real no interior do molde, foi adquirido um termopar e um dispositivo de armazenamento de dados (figura 18). O termopar utilizado é do tipo K, permitindo registos de temperatura na gama $-50 - 1000^{\circ}\text{C}$. O dispositivo de armazenamento de dados, permite efectuar o registo da temperatura durante um determinado período de tempo (segundos), programado, sendo posteriormente os dados transferidos para um PC através de uma interface. Os dados podem ser gravados, exportados e editados posteriormente.

Dado ao facto do termopar ser flexível, facilitando a sua inserção dentro do molde, através de rasgo com 1 mm de profundidade e de largura, efectuado no prato inferior do molde (figura 18), desta forma é possível obter com maior precisão o valor da temperatura junto das cavidades moldantes.

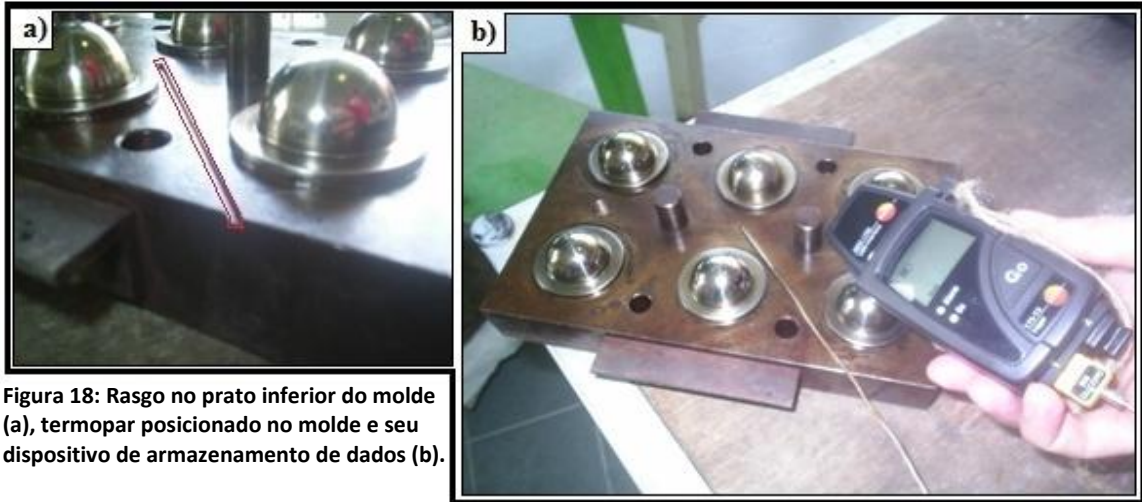


Figura 18: Rasgo no prato inferior do molde (a), termopar posicionado no molde e seu dispositivo de armazenamento de dados (b).

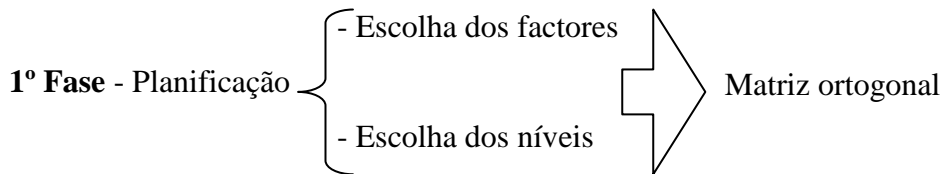
5. Processamento do protótipo acetabular

Para o processamento do protótipo acetabular na prensa de pratos quentes, foi necessário proceder à optimização do ciclo de compressão, para tal, foi utilizado o método de Taguchi.

O processamento do material numa prensa de pratos quentes, tal como qualquer processo de produção, exige um método de preparação, que neste caso consiste em 7 passos:

- 1º - Preparação do molde limpando-o com acetona de forma a remover qualquer tipo de impurezas nas cavidades e respectivas buchas;
- 2º - Preenchimento das cavidades com o material a ser processado;
- 3º - Fecho do molde, e colocação do molde entre os pratos da prensa;
- 4º - Pré-aquecimento do molde até à temperatura de $\approx 100^\circ \text{C}$, antes do início do ciclo de compressão. A leitura da temperatura é efectuada utilizando o termopar (demora cerca de 30 minutos a atingir os 100°C);
- 5º - Aplicação do ciclo de compressão;
- 6º - Remoção do molde e arrefecimento com água à temperatura ambiente;
- 7º - Abertura do molde e remoção dos protótipos dos acetábulos (casquinhas).

Para a optimização do ciclo de compressão, foi utilizada a metodologia de Taguchi que é constituída por 4 fases:



2º Fase - Condução/Aplicação - Realização de um plano de experiências, que consistem em adoptar uma estratégia óptima na condução do mínimo de ensaios baseado na ortogonalidade.

3º Fase - Análise/Interpretação – Analisar os resultados obtidos por métodos estatísticos, razão sinal – ruído (S/N), de forma a chegar ao melhor processo de optimização de produção.

4º Fase - Confirmação do resultado – Realização de uma experiência para comparar com valor da resposta previsto pelo método.

Assim, aplicando a metodologia ao dispositivo experimental:

1º Fase

Factores de controlo

Para a realização do trabalho experimental foram identificados três factores de controlo como sendo os que mais influenciavam significativamente os resultados experimentais. São eles: temperatura de processamento, pressão de processamento e tempo de compactação. A cada factor foram atribuídos três níveis, tendo em conta o trabalho já desenvolvido pelo mesmo grupo, na optimização de outro molde [41].

Na Tabela 6 são apresentados os factores identificados, assim como os níveis considerados.

Tabela 6: Factores controláveis e níveis considerados.

Factor		Nível 1 (Mínimo)	Nível 2 (Médio)	Nível 3 (Máximo)
Temperatura processamento (°C)	A	160	210	260
Pressão (Psi)	B	1000	2000	3000
Tempo processamento (s)	C	30	60	90

Factores de ruído

Associados aos factores de controlo existem os denominados “factores de ruído” que, indirectamente, podem influenciar os resultados finais. Para a optimização do ciclo de compressão foram identificados os seguintes factores de ruído:

- Medição do tempo (tempo de reacção)
- Posição do molde na prensa
- Tempo de arrefecimento

Tendo em conta os factores de controlo identificados, associados a 3 níveis cada, pôde associar-se uma matriz ortogonal L_9 (3^4), que corresponde à realização de 9 ensaios.

2º Fase

Adaptando a matriz ortogonal, L_9 , aos factores e níveis identificados, obtém-se um conjunto de respostas (parâmetros de saída), que estão representados na Tabela 7. Para facilitar a visualização da tabela foi utilizado um código de cores em que o amarelo corresponde ao nível 1, o verde ao nível 2 e o azul ao nível 3.

Tabela 7: Matriz ortogonal L_9 , aplicada ao dispositivo experimental.

Testes	Factores de controlo			Parâmetros de saída (Respostas)			
	Temperatura A	Pressão B	Tempo C	espessura (mm)	massa (g)	diâmetro (mm)	raio (mm)
1	160	1000	30	$R_1(e)$	$R_1(m)$	$R_1(d)$	$R_1(r)$
2	160	2000	60	$R_2(e)$	$R_2(m)$	$R_2(d)$	$R_2(r)$
3	160	3000	90	$R_3(e)$	$R_3(m)$	$R_3(d)$	$R_3(r)$
4	210	1000	60	$R_4(e)$	$R_4(m)$	$R_4(d)$	$R_4(r)$
5	210	2000	90	$R_5(e)$	$R_5(m)$	$R_5(d)$	$R_5(r)$
6	210	3000	30	$R_6(e)$	$R_6(m)$	$R_6(d)$	$R_6(t)$
7	260	1000	90	$R_7(e)$	$R_7(m)$	$R_7(d)$	$R_7(r)$
8	260	2000	30	$R_8(e)$	$R_8(m)$	$R_8(d)$	$R_8(r)$
9	260	3000	60	$R_9(e)$	$R_9(m)$	$R_9(d)$	$R_9(r)$

Após a identificação da matriz ortogonal e do planeamento experimental, efectuem-se os nove ensaios (de acordo com a tabela 7 apresentada previamente).

A monitorização da temperatura no interior do molde é um factor importante durante todo o processo de compressão, por esse motivo foi efectuado um rasgo no interior do molde, de modo a permitir a obtenção da leitura da temperatura nas cavidades moldantes durante o ciclo de compressão.

Para estabilizar a temperatura e tentar que esta não tivesse muitas oscilações, foi determinado um pré aquecimento do molde até aos 100 °C, só posteriormente é que foi aplicado o ciclo de compressão.

Nas figuras 19-21 são apresentados os gráficos da temperatura em função do tempo, ao longo da aplicação do ciclo de compressão, para cada nível do factor de controlo A (temperatura de processamento), ou seja, para as temperaturas de 160, 210 e 260 °C.

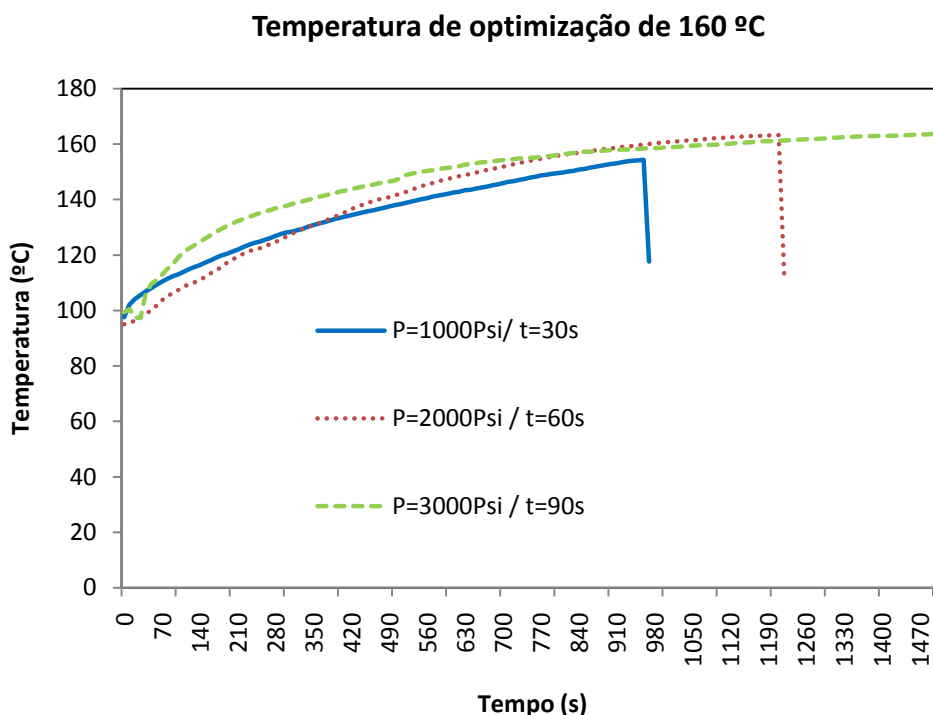


Figura 19: Controlo da temperatura durante o ciclo de compressão para temperatura de 160°C.

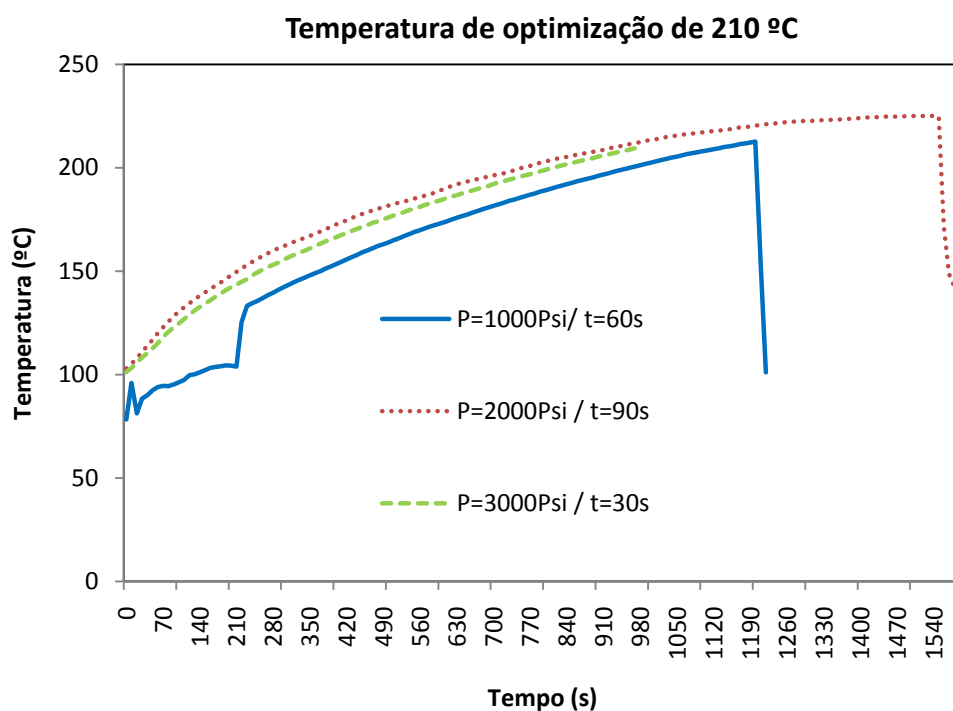


Figura 20: Controlo da temperatura durante o ciclo de compressão para temperatura de 210°C.

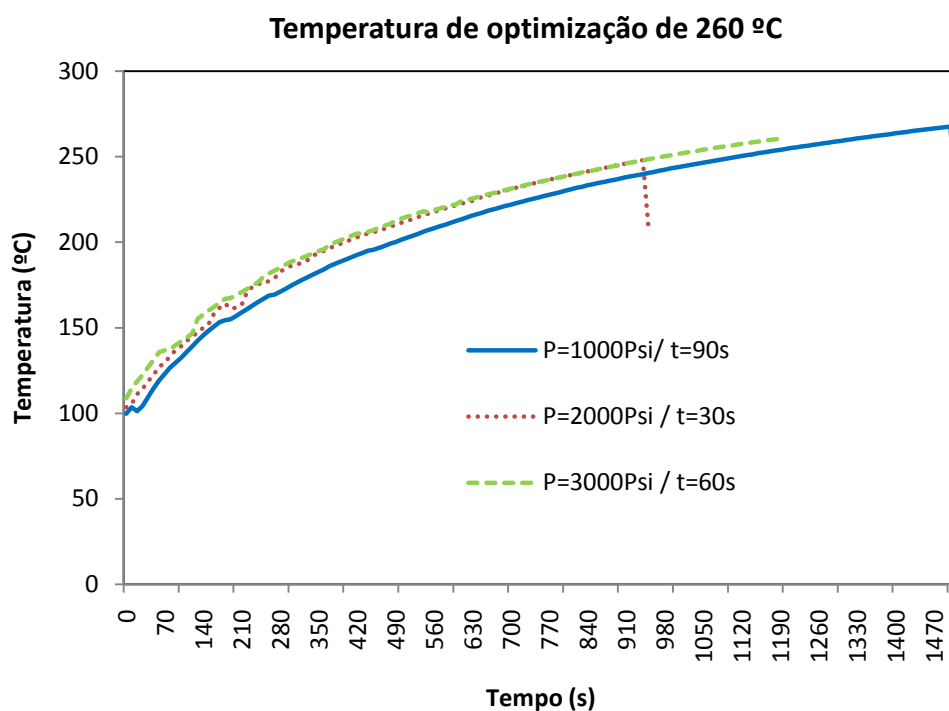


Figura 21: Controlo da temperatura durante o ciclo de compressão para temperatura de 260°C.

Tal como se pode verificar nos gráficos apresentados figuras 19-21, a temperatura final é igual à temperatura pretendida, verificando-se um controlo satisfatório da temperatura durante a aplicação do ciclo de compressão.

3º Fase - Análise dos resultados

Após a realização dos 9 testes experimentais, as 6 amostras resultantes de cada teste são analisadas separadamente de acordo com os 4 seguintes parâmetros de saída: espessura, massa, diâmetro e raio. Os valores obtidos para o parâmetro de saída, espessura, encontram-se apresentados na tabela 8.

A utilização do método qualitativo de análise, sinal de ruído (S/N), permite verificar qual o melhor conjunto de factores para a obtenção dos melhores resultados experimentais, relativamente aos 4 parâmetros de saída previamente identificados.

Para a análise do (S/N) utilizou-se a categoria “bigger is better”, em que é considerado o maior dos valores da razão sinal ruído (S/N) para cada parâmetro. Como exemplo, para o parâmetro “espessura”, através da equação;

$$\frac{S}{N}(x) = -10 \log \left[\frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \frac{1}{y_i^2} \right] \quad (8)$$

sendo determinado os valores da razão S/N, em que x é o número do teste, o n é o número de resultados para cada ensaio, e i é o número do resultado.

Desta forma, para efectuar o cálculo para o “teste1”, para o parâmetro de saída “espessura”, será:

$$\begin{aligned} \frac{S}{N}(\text{teste1}) &= -10 \log \left[\frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \frac{1}{y_i^2} \right] = -10 \log \left[\left(\frac{1}{6} \left(\frac{1}{1.05^2} + \frac{1}{1.03^2} + \frac{1}{1.02^2} + \frac{1}{1.02^2} + \frac{1}{1.06^2} + \frac{1}{1.03^2} \right) \right) \right] \Leftrightarrow \\ &\Leftrightarrow \frac{S}{N}(\text{teste1}) = 0.297 \end{aligned}$$

Da mesma forma, é determinado o (S/N) para os restantes 8 testes.

Na tabela 8 estão apresentados os valores (S/N) para os 9 testes efectuados ao parâmetro “espessura”.

Tabela 8: Resultados do S/N para os 9 testes efectuados para o parâmetro “espessura”.

Testes				6 Cavidades						S/N (1)
	A	B	C	Rx1	Rx2	Rx3	Rx4	Rx5	Rx6	
1	160	1000	30	1.05	1.03	1.02	10.2	1.06	1.03	0.297
2	160	2000	60	1.03	1.05	1.03	1.04	1.03	1.03	0.281
3	160	3000	90	1.04	1.03	1.12	1.05	1.08	1.07	0.555
4	210	1000	60	1.09	1.05	1.09	1.07	1.07	1.06	0.582
5	210	2000	90	1.06	1.05	1.04	1.04	1.05	1.05	0.424
6	210	3000	30	1.06	1.06	1.06	1.05	1.05	1.06	0.465
7	260	1000	90	1.05	1.06	1.05	1.04	1.06	1.05	0.419
8	260	2000	30	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.04	0.415
9	260	3000	60	1.05	1.05	1.04	1.05	1.04	1.04	0.387

O mesmo raciocínio é aplicado aos restantes 3 parâmetros de saída, “massa”, “diâmetro” e “raio”. Na tabela 9 estão representados os valores obtidos da razão (S/N) para os 4 parâmetros.

Tabela 9: Resultados do S/N para os 9 testes efectuados e para os quatro parâmetros.

Testes	A	B	C	S/N (1)	S/N (2)	S/N (3)	S/N (4)
1	160	1000	30	0.297	2.977	30.522	24.401
2	160	2000	60	0.281	2.899	30.456	24.433
3	160	3000	90	0.555	2.847	30.479	24.454
4	210	1000	60	0.582	2.707	30.477	24.438
5	210	2000	90	0.424	2.463	30.482	24.415
6	210	3000	30	0.465	2.481	30.444	24.410
7	260	1000	90	0.419	2.579	30.457	24.378
8	260	2000	30	0.415	2.601	30.455	24.333
9	260	3000	60	0.387	2.383	30.463	24.382
				Espeçura	Massa	Diâmetro	Raio

Após o cálculo das razões individuais (S/N), é necessário determinar a média para cada factor (A.- Temperatura de processamento, B.- Pressão de processamento e C.- Tempo de compactação), e para cada nível (1 (mínimo), 2 (médio) e 3 (máximo)), da seguinte forma (como exemplo, é efectuado o cálculo para o factor A e nível 1, para o parâmetro “espessura”):

$$A_1(1) = \left(\frac{S/N_1(1) + S/N_2(1) + S/N_3(1)}{3} \right) \quad (9)$$

$$A_1(1) = \frac{0.297 + 0.281 + 0.555}{3} = 0.378$$

O mesmo raciocínio é utilizado para o cálculo da média das razões S/N para os restantes factores, níveis e parâmetros de saída. Na tabela 10, estão representadas as médias das razões S/N. Após o cálculo das médias, determina-se a diferença entre o maior e o menor valor de cada parâmetro, para os 3 factores:

Diferença = Valor mais elevado – Valor mais baixo

Tabela 10: Valores médios das razões S/N para cada nível e cada parâmetro.

	Espessura		
	Temperatura	Pressão	Tempo
Nível 1	0.378	0.433	0.392
Nível 2	0.490	0.373	0.417
Nível 3	0.407	0.469	0.466
Diferença	0.113	0.096	0.074

	Massa		
	Temperatura	Pressão	Tempo
Nível 1	2.908	2.754	2.687
Nível 2	2.550	2.654	2.663
Nível 3	2.521	2.570	2.630
Diferença	0.387	0.184	0.057

	Diâmetro		
	Temperatura	Pressão	Tempo
Nível 1	30.486	30.485	30.473
Nível 2	30.468	30.464	30.465
Nível 3	30.458	30.462	30.473
Diferença	0.027	0.023	0.008

	Raio		
	Temperatura	Pressão	Tempo
Nível 1	24.429	24.405	24.381
Nível 2	24.421	24.393	24.418
Nível 3	24.364	24.415	24.415
Diferença	0.065	0.021	0.037

A partir dos valores apresentados na tabela 10, é possível identificar qual o nível de determinado factor, que exerce maior influência nos diferentes parâmetros de saída.

Com os resultados apresentados na tabela 10, pode-se proceder à representação gráfica dos resultados experimentais (valor da razão (S/N)) para cada parâmetro de saída, em função dos diferentes níveis, e para cada factor. Esta representação gráfica permite facilitar a leitura dos valores S/N, e posteriormente, confirmar a que nível pertence.

Nas figuras 22 – 25 estão apresentados os gráficos do S/N em função do nível para cada factor e para cada parâmetro: espessura, massa, diâmetro e raio, respectivamente.

Espessura

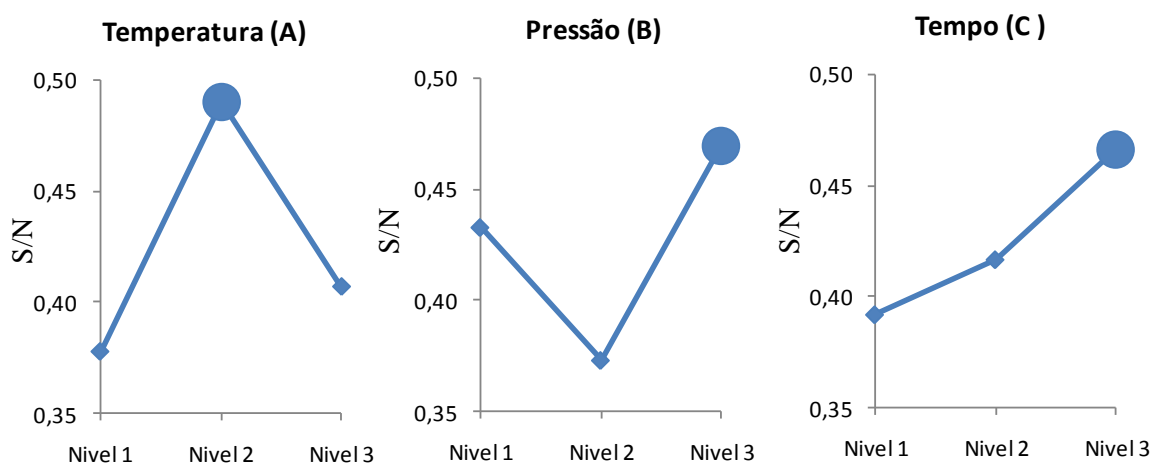


Figura 22: Representação gráfica da razão S/N para o parâmetro espessura.

Massa

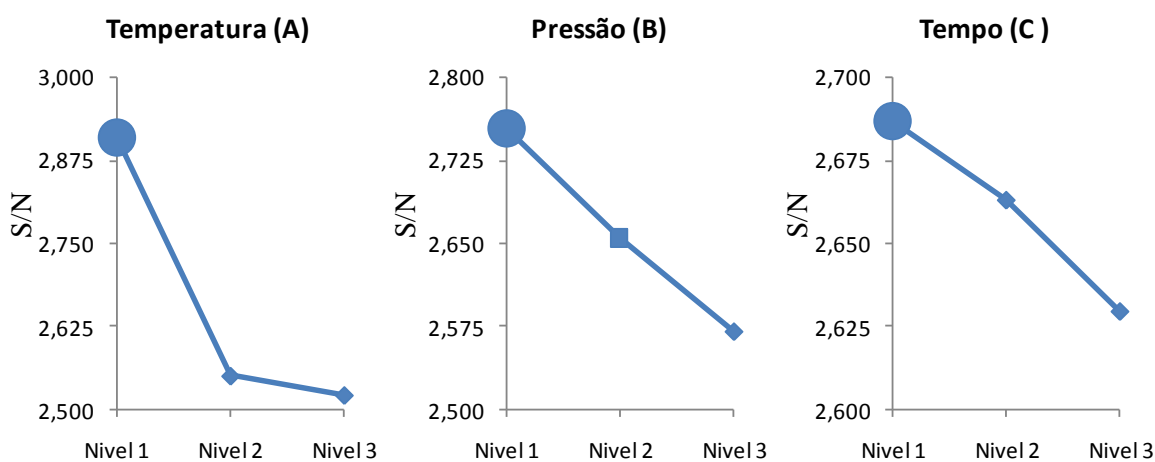


Figura 23: Representação gráfica da razão S/N para o parâmetro massa.

Diâmetro

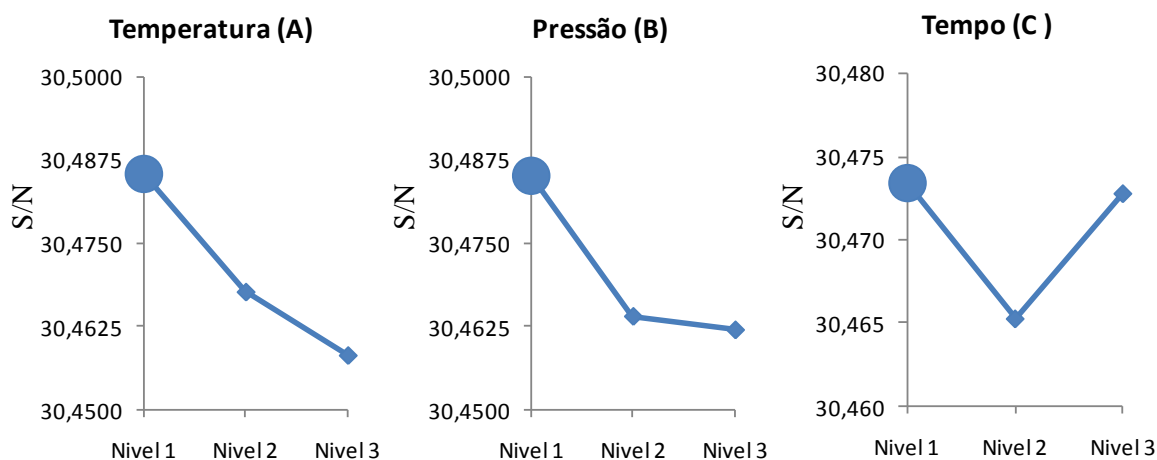


Figura 24: Representação gráfica da razão S/N para o parâmetro diâmetro.

Raio

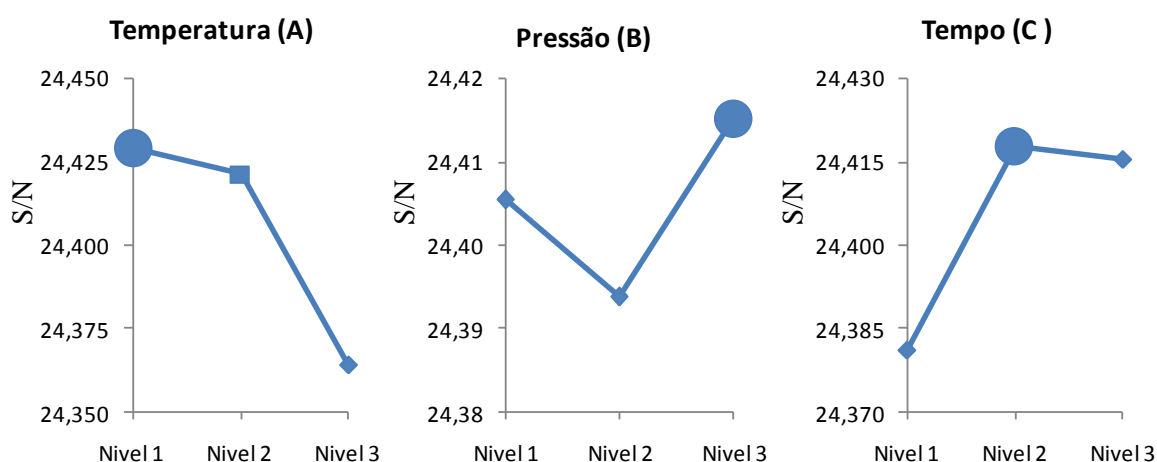


Figura 25: Representação gráfica da razão S/N para o parâmetro raio.

Após a análise das diferenças apresentadas na tabela 10 e da análise dos gráficos das figuras 22 – 25, verifica-se que o factor que exerce maior influência nos parâmetros de saída é a Temperatura de processamento, pois é para este factor que se podem encontrar valores superiores para a “diferença”. Verifica-se, igualmente que dentro do factor de Temperatura de processamento, o parâmetro de saída que apresenta um valor da “diferença” mais elevado, é a “massa”. Analisando conjuntamente, os gráficos correspondentes ao parâmetro de saída “massa”, verifica-se, que para a temperatura de processamento, o valor mais elevado para o S/N é para o nível 1. Desta forma conclui-se

que para o factor de controlo Temperatura de processamento, o nível óptimo é o nível 1, ou seja, para uma temperatura de processamento de 160°C.

De igual forma é efectuada a análise para os outros factores de controlo. Para o factor B.- Pressão de processamento, verifica-se que a maior diferença é encontrada para o parâmetro “massa”, e dentro deste o nível que apresenta valor superior de S/N é o nível 1. Conclui-se desta forma, que para o factor B, o nível óptimo é o nível 1, ou seja, uma pressão de processamento de 1000 Psi.

Finalmente para o factor de controlo C.- Tempo de compactação, o valor superior da diferença é encontrado para o parâmetro “espessura”. No gráfico correspondente, pode-se verificar que o maior valor de S/N é encontrado para o nível 3. Assim, pode-se concluir que, para o factor C, o nível óptimo é o nível 3, ou seja, um tempo de compactação de 90s. Na tabela 11 estão apresentadas as condições optimizadas para os diferentes factores de controlo.

Tabela 11: Níveis obtidos para os diferentes factores de controlo aplicando o método de Taguchi, à optimização do ciclo de compressão.

Temperatura	Pressão	Tempo
↓	↓	↓
Nível 1	Nível 1	Nível 3
↓	↓	↓
160 °C	1000 Psi	90 s

Aquando da identificação dos factores controláveis, foram identificados 3 factores ditos não controláveis: medição do tempo (tempo de reacção), posição do molde na prensa e tempo de arrefecimento. Estes factores foram tidos em consideração para realização experimental, assim como para a análise dos resultados experimentais. Aquando da realização experimental, tentou-se minimizar ao máximo o impacto destes três factores, através da sistematização de todo o processo. Assim, o tempo de medição foi efectuado recorrendo sempre ao mesmo cronómetro e sempre pela mesma pessoa; o tempo de arrefecimento, que se considera como sendo o tempo desde que se remove a pressão, até que são removidas as amostras do interior do molde, é efectuado sempre pela mesma pessoa, recorrendo sempre às mesmas técnicas de extracção do molde da prensa, e da forma como arrefece o molde; a posição do molde da prensa foi sempre determinado pela mesma pessoa que colocava o molde no interior da prensa.

Uma vez que os factores não controláveis (denominados igualmente de factores de ruído) foram previamente identificados, minimizados aquando da realização experimental, estes têm um impacto reduzido na análise dos resultados experimentais.

4º Fase

Após se terem identificado os valores otimizados para os diferentes factores de controlo, procede-se à realização de um ensaio por forma a confirmar os resultados obtidos pelo método de Taguchi.

Da realização do ensaio de teste, com os factores de controlo otimizados, verificou-se que as condições encontradas resultaram em amostras de qualidade superior, podendo-se concluir que a aplicação do método de Taguchi foi bem executada.

Com as condições otimizadas pode-se representar graficamente o ciclo de compressão otimizado. Na figura 26 está apresentada uma representação gráfica do ciclo de compressão otimizado. Este ciclo será aplicado, futuramente, para a produção da componente acetabular em material compósito.

Tal como se verifica na figura 26, o ciclo de compressão pode ser sub – dividido em 3 fases distintas: compactação, sinterização e recristalização. Verifica-se um aumento mais acentuado da temperatura na primeira fase (compactação), observando-se que esta se apresenta praticamente constante para as restantes fases.

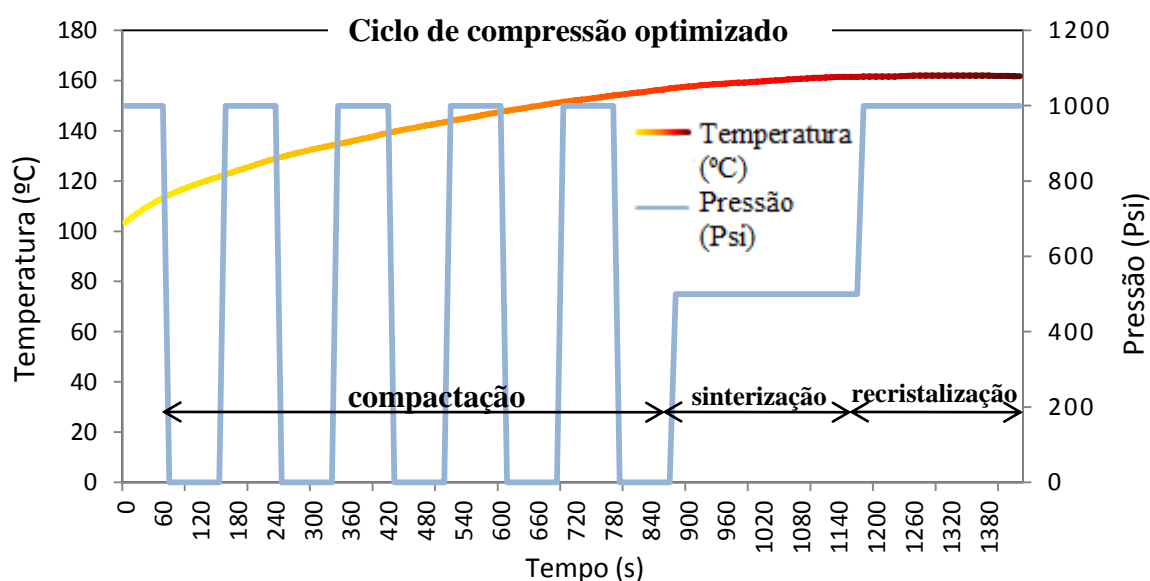


Figura 26: Ciclo de compressão otimizado pelo método de Taguchi.

6. Processamento do protótipo da componente acetabular com material compósito

Após se ter optimizado o ciclo de compressão, e tendo sido identificadas as condições óptimas de processamento, foi iniciado o processamento dos materiais compósitos (UHMWPE/CNT). Foram processados protótipos acetabulares com diferentes concentrações volúmicas de CNTs (0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, e 2.0%). Para cada concentração, foram efectuados dois ensaios, para desta forma se poder aferir melhor a qualidade do protótipo, assim como do processo.

Na figura 27 (b) estão apresentadas algumas imagens dos protótipos da componente acetabular, nomeadamente para as concentrações volúmicas de CNTs (0.8, 1.0, e 2.0%), em duas perspectivas (vista por fora, e por dentro do acetábulo). Verifica-se que o material foi bem processado, bem compactado e sem imperfeições a nível de fusão, apresentando um bom acabamento superficial em ambas as partes (aspecto brilhante e polido). Na imagem 27 (a) mostra-se o encaixe do protótipo da componente acetabular na haste femoral, verificando o bom acoplamento entre as duas componentes.

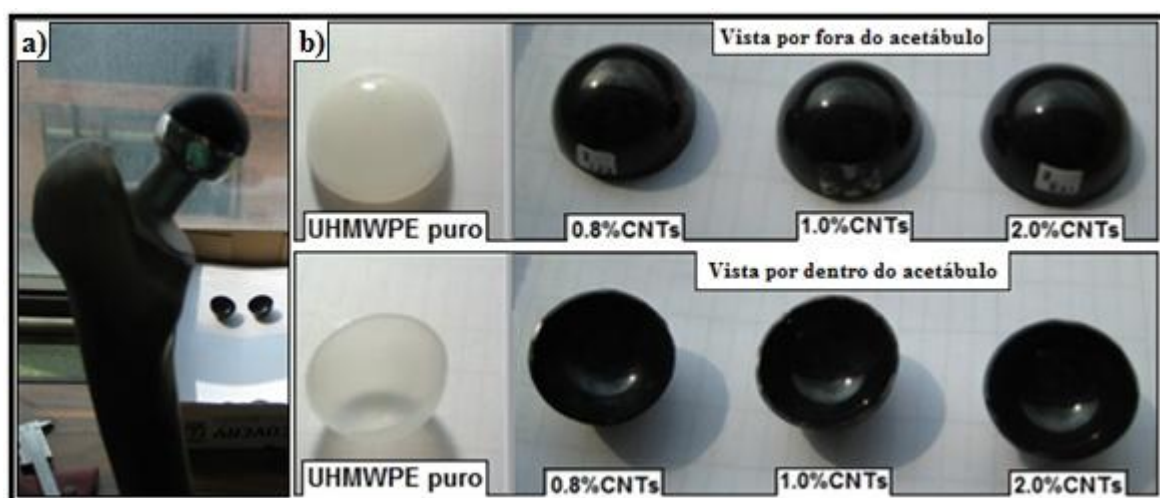


Figura 27: Fotografia do esquema de encaixe do protótipo da componente acetabular na haste femoral (a), e dos protótipos da componente acetabular processados com o UHMWPE puro e com material compósito com diferentes percentagens volúmicas de CNTs (b).

Todos os protótipos da componente acetabular foram parametrizados relativamente aos 4 parâmetros de saída; espessura, massa, diâmetro, e raio. Para a análise foram parametrizados, no mínimo 10 protótipos, para cada percentagem volúmica de CNTs estudada. Na tabela 12 estão apresentados os resultados experimentais para cada percentagem volúmica, assim como o erro associado a cada medida. Verifica-se que o erro

associado a cada parâmetro de saída tem um valor reduzido, confirmando desta forma a boa qualidade do protótipo de acetábulo, estando dentro dos valores pretendidos. Estes resultados vieram comprovar o bom funcionamento do ciclo de compressão otimizado pelo método de Taguchi.

Tabela 12: Resultados experimentais para os quatro parâmetros e para as várias percentagens volúmicas de CNTs.

	Média de 12 protótipos			
	Espessura (mm)	Massa (g)	Diâmetro (mm)	Raio (mm)
UHMWPE	0.96 ±0.02	1.36 ±0.02	33.46 ±0.12	16.56 ±0.15
0.2%CNT	1.07 ±0.03	1.76 ±0.06	33.64 ±0.07	16.49 ±0.14
0.4%CNT	1.08 ±0.03	1.83 ±0.06	33.65 ±0.09	16.41 ±0.17
0.6%CNT	1.09 ±0.02	1.82 ±0.04	33.62 ±0.07	16.57 ±0.16
0.8%CNT	1.06 ±0.03	1.81 ±0.03	33.63 ±0.07	16.47 ±0.17
1.0%CNT	1.08 ±0.03	1.82 ±0.06	33.62 ±0.07	16.64 ± 0.16
2.0%CNT	1.07 ±0.04	1.71 ±0.06	33.64 ±0.09	16.56 ±0.15

Desta forma, os protótipos da componente acetabular encontram-se dentro dos parâmetros necessários para serem testados na máquina de desgaste.

7. Ensaaios mecânicos ao compósito

De forma a estudar as propriedades mecânicas dos diferentes compósitos, numa máquina de tracção, houve a necessidade de desenhar e construir um outro molde para que fosse possível obter amostras de teste em placas de 150x150x2 mm. Destas amostras de teste são cortados provetes para os ensaios de tracção. O desenvolvimento do molde, e do ciclo de compressão associado a este molde, foi previamente construído e otimizado, respectivamente [41]. Na figura 28 está representado o molde desenvolvido e construído para o processamento das referidas amostras de teste.

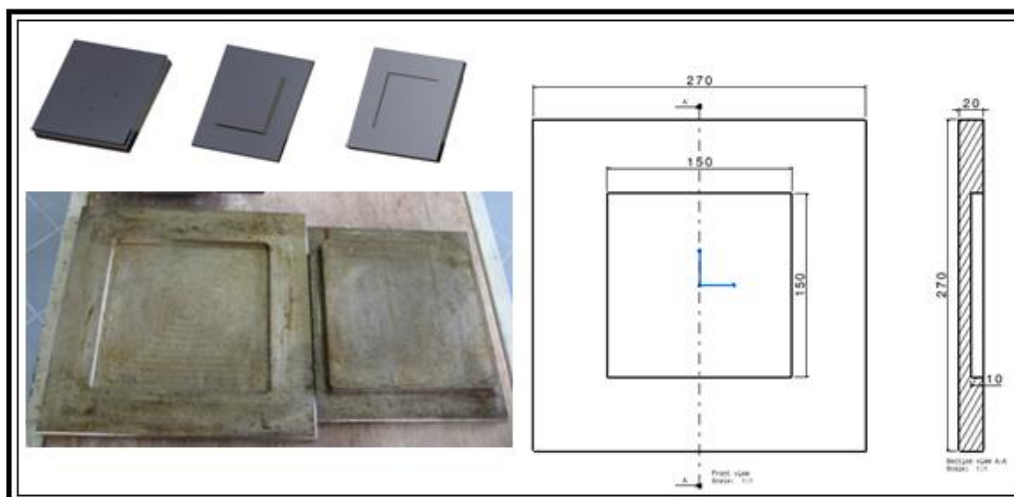


Figura 28: Molde construído para o processamento das amostras de teste com dimensões de 150x150x2 mm.

Foram processadas amostras de teste para as várias percentagens volúmicas de CNTs: 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, e 2.0%. Posteriormente essas amostras de teste são cortados, no mínimo, 5 provetes com as seguintes dimensões: 50 mm de comprimento, 10 mm de largura, e 2 mm de espessura, como se pode verificar na figura 29.

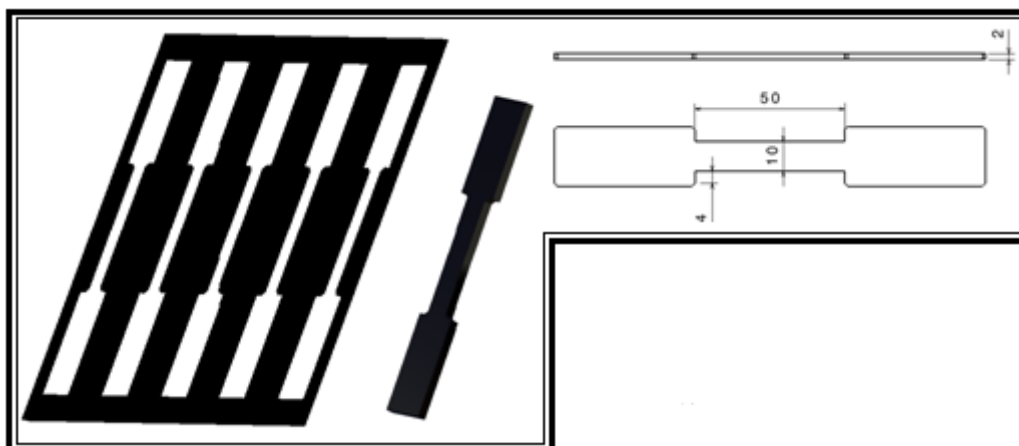


Figura 29: Placa (150x150x2 mm) para dar origem a 5 provetes com as dimensões indicadas na figura.

Após o corte dos provetes de ensaio, estes são sujeitos a ensaios de tracção numa máquina “Shimadzu Universal Testing Machine” de modelo AG-50kNG, cuja fotografia se encontra na figura 30.



Figura 30: Máquina de ensaios de tracção.

Como foram efectuados, pelo menos 5 ensaios para cada percentagem volúmica de CNTs, os resultados apresentados reflectem a média de todos os ensaios efectuados (para cada compósito), tendo sido associado um erro a cada média.

Para as curvas de tensão – deformação foi determinado um erro, associado a cada compósito, inferior a 1%, o que permite ter confiança nos resultados obtidos. No gráfico da figura 31 estão apresentadas as curvas de tensão – deformação para 3 compósitos (0.2, 0.8

e 1.0%) assim como para o UHMWPE puro. Não foram apresentadas as restantes percentagens (0.4 e 0.6%), devido a estas curvas estarem praticamente sobrepostas, e se encontrarem entre a curva 0.2 e 1.0%. O valor do erro associado a cada curva também não foi representado, para permitir uma melhor visualização das diferentes curvas.

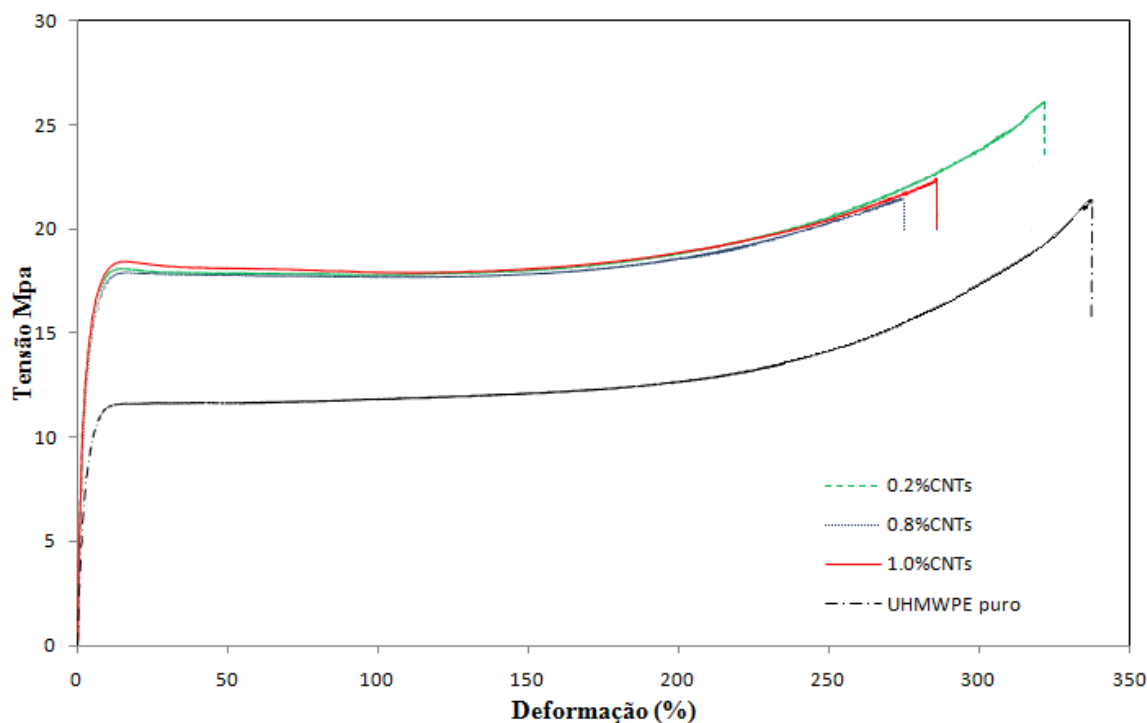


Figura 31: Gráfico das curvas tensão – deformação para os diferentes compósitos. É feita uma comparação com a curva do UHMWPE puro.

Pela figura 31, verificam-se diferenças significativas entre as curvas de tensão – deformação dos compósitos, quando comparadas com a curva para o UHMWPE puro, pelo que se depreende que houve alteração no material aquando da adição dos CNTs ao UHMWPE. No gráfico apresentado, pode-se observar uma clara diferença entre as curvas para o regime plástico, sendo observada uma diferença na tensão de ruptura de $\approx 20.05\%$, verificando-se um aumento da tensão de 21.09 MPa para o UHMWPE, para 26.38 MPa para o compósito com 0.2% CNTs. Pode ainda, verificar-se que as curvas para os diferentes compósitos não apresentam diferenças significativas, sendo observada a maior diferença da tensão de ruptura entre o compósito com 0.2% e 0.8% CNT. A pequena diferença entre as curvas de tensão – deformação para os diferentes compósitos pode ter como explicação a proximidade das percentagens estudadas. Uma outra explicação pode prender-se com o facto de os CNTs terem uma distribuição aleatória na matriz polimérica, isto é,

não terem sido alinhados. Este facto pode influenciar os resultados dos ensaios de tracção, uma vez que se desconhece como os CNTs se encontram dentro da matriz.

Por forma a facilitar a análise das curvas de tensão – deformação, no regime elástico, é apresentado na figura 32 a comparação entre os compósitos com 0.2 e 1% de CNTs, assim como a curva para o UHMWPE puro. Foi traçada uma recta tangente a cada curva de tensão – deformação por forma a se obter o declive da recta, uma vez que este está relacionado com o módulo de Young. Verifica-se um aumento de cerca de 49%, para o módulo de Young para o compósito com 1.0% CNTs, relativamente ao UHMWPE puro.

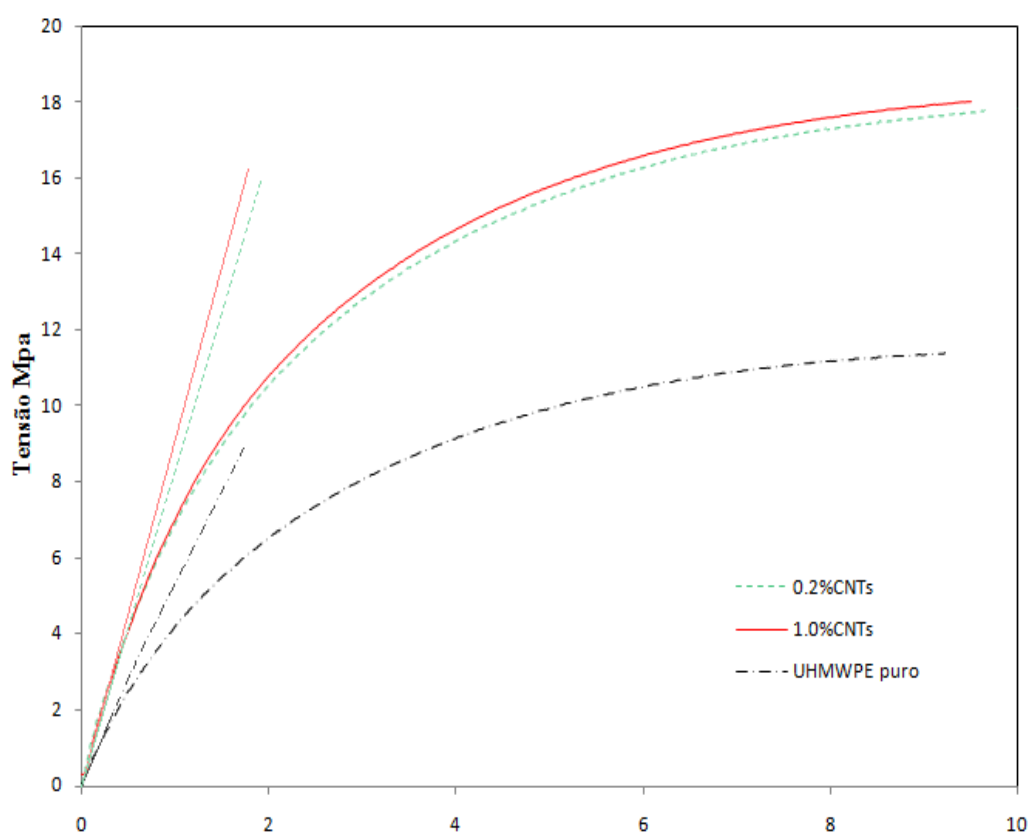


Figura 32: Gráfico das curvas de tensão – deformação para os compósitos com 0.2 e 1.0% de CNTs, assim como para o UHMWPE puro, no regime elástico.

Com os resultados obtidos a partir dos ensaios de tracção é possível fazer a representação gráfica do valor de dureza em função da concentração volúmica de CNTs. Na figura 33, é feita a comparação gráfica dos valores da dureza, entre os diferentes compósitos e o UHMWPE puro. Verifica-se um aumento da dureza na ordem dos 28%. Os valores da dureza para as diferentes percentagens volúmicas de CNTs são bastante próximos uns dos

outros, com excepção da menor concentração volúmica de CNTs (0.2%), que apresenta um valor ligeiramente superior ao valor da dureza das restantes percentagens. Esta proximidade de valores para as diferentes concentrações volúmicas pode dever-se ao facto das concentrações escolhidas serem muito próximas. No gráfico da figura 33, está, igualmente representado o valor do erro para cada concentração, podendo-se observar que o erro associado à dureza é relativamente baixo, o que se traduz na confiança dos resultados experimentais apresentados.

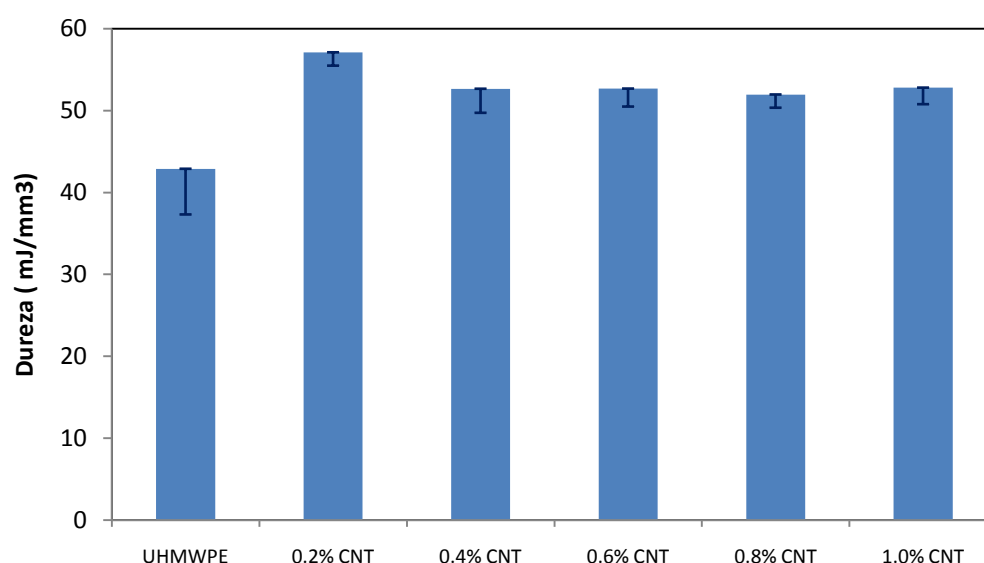


Figura 33: Valores da dureza para as diferentes percentagens volúmicas de CNTs. É feita a comparação com o valor da dureza para o UHMWPE puro.

Tal como se verificou nos resultados dos ensaios de tracção, a adição de CNTs permitiu melhorar as propriedades mecânicas do material polimérico (UHMWPE), nomeadamente a dureza, factor bastante importante na produção de componentes acetabulares, pois pretende-se que as mesmas possuam a menor taxa de desgaste possível, por forma a permitir aumentar o tempo de vida da prótese, e desta forma aumentar o tempo entre cada revisão da prótese.

8. Conclusões

O UHMWPE é largamente utilizado para o fabrico da componente acetabular, da prótese da anca. No entanto este polímero apresenta alguma falhas, nomeadamente no que diz respeito à sua dureza, pois foram observadas partículas associadas ao mecanismo de desgaste. Uma das formas de conseguir-se melhorar as propriedades mecânicas do UHMWPE é através da adição de materiais de reforço, nomeadamente, de CNTs.

Neste trabalho experimental foram preparados diferentes compósitos com percentagens volúmicas de 0.2 a 2% de CNTs na matriz polimérica.

A técnica de mistura mecânica foi utilizada para se obter uma distribuição homogénea dos CNTs com o UHMWPE. A uniformidade de tamanhos foi observada para cada concentração de CNTs, tendo-se verificado que o processo de mistura não alterou as propriedades intrínsecas dos CNTs. Dos resultados obtidos, pôde-se concluir que o processo de mistura utilizado, permitiu obter uma mistura homogénea dos compósitos, sendo uma técnica simples e de fácil implementação industrial.

Uma das maiores preocupações deste trabalho experimental centrou-se essencialmente no processo de fabrico do material compósito, que tal como foi referido, não pode ser processado pela técnica convencional de injeção uma vez que o UHMWPE apresenta um valor para a viscosidade bastante elevado. Assim, foi utilizada a técnica de compressão em prensa de pratos quentes para o processamento do protótipo da componente acetabular.

Para a utilização da técnica de compressão na prensa de pratos quentes teve que se proceder ao estudo de todo o processo, bem como otimizar as variáveis envolvidas no processamento, tais como a temperatura e pressão de processamento, e tempo de compactação. Para uma melhor implementação do processo recorreu-se à utilização do método de Taguchi, que tem uma elevada aplicabilidade na indústria, obtendo bons resultados através de um número mínimo de experiências. No presente trabalho, foi possível diminuir o número de experiências de 27 para 9, resultando num ganho de tempo, dinheiro e recursos. Os resultados foram analisados através da razão sinal ruído (S/N), sendo os parâmetros de optimização do ciclo de compressão: temperatura de processamento de 160 °C, pressão de processamento de 1000 Psi e tempo de compactação de 90 s. Uma experiência de verificação, permitiu confirmar os resultados obtidos a partir da aplicação da metodologia de Taguchi.

O ciclo de compressão otimizado, foi aplicado para o processamento dos diferentes compósitos (com percentagens volúmicas de CNTs entre 0.2 e 2%). Os resultados obtidos mostram protótipos da componente acetabular sem defeitos de fusão, com bom acabamento superficial (interior e exterior) e com as dimensões necessárias para os ensaios num simulador de desgaste.

Os ensaios de tracção realizados aos diferentes compósitos estudados, permitiram aferir uma confiança nos resultados experimentais, uma vez que o erro associado às curvas de tensão/deformação foi inferior a 1%. Verificou-se um aumento do módulo de Young de $\approx 49\%$ para o compósito com 1% de CNTs, comparativamente ao do UHMWPE puro. Foi igualmente observado um aumento da tensão de ruptura e da dureza de $\approx 20\%$ e de $\approx 28\%$, respectivamente, para o compósito com 0.2% de CNTs, quando comparado com o polímero puro. Foi observada uma proximidade entre as curvas de tensão/deformação, assim como dos valores do módulo de Young e da dureza, para os diferentes compósitos. Esta proximidade entre os valores pode relacionar-se com o facto das concentrações de CNTs escolhidas serem muito próximas entre si. No entanto, é claro a melhoria das propriedades mecânicas de todos os materiais compósitos quando comparados com as propriedades do UHMWPE puro.

O trabalho desenvolvido no estudo apresentado revela que são extremamente importante os processos de tratamento químico e de mistura, para não haver aglomerados de CNTs, o que se reflectiria numa perda das propriedades mecânicas do material compósito. Um outro parâmetro importante é o processamento do material, por compressão em prensa de pratos quentes e a optimização do ciclo de compressão.

Trabalho futuro

Um trabalho experimental nunca está terminado havendo a contínua necessidade de melhorar os processos, melhorar os materiais, efectuar um determinado número de estudos, com vista a uma diversidade de aplicações.

O presente trabalho encontra-se numa fase de “em andamento”, pois já foram processados os protótipos das componentes acetabulares do material com diferentes concentrações volúmicas de CNTs, sendo o próximo passo, os ensaios no simulador de desgaste.

Um dos passos a ser seguido num futuro próximo poderá passar pela preparação de novos compósitos de UHMWPE reforçado com CNTs de diferentes dimensões, e até mesmo, por nanotubos de parede simples (contrariamente ao que foi utilizado no trabalho apresentado, onde foram utilizados nanotubos de parede múltipla).

Finalmente, está a ser equacionada a possibilidade de alinhamento dos CNTs no UHMWPE, para permitir aumentar, ainda mais, as propriedades mecânicas do material.

Como a aplicação final do compósito estudado está relacionada com a biomedicina, é necessário efectuar estudos de biocompatibilidade e toxicidade, sendo que estudos preliminares mostraram que o compósito com 0.2 % de CNTs seria biocompatível com tecido celular.

9. Bibliografia

- 1: A. Vieira., A.T.M. e J.A.S., *Caracterização à fadiga de próteses de anca compósita*, Revista da Associação Portuguesa de Análise Experimental de Tensões: p. 33-38.
- 2: I. Kapandji., *A Fisiologia Articular: Esquemas Comentados de Mecânica Humana*, Manole, 1980.
- 3: A. Hall., R.M. Burgess., I.C. Wroblewski., B. Streicher., R.M., Semlitsch., *Frictional resistance of new and explanted artificial hip joints*, 10^o International Colloq. Tribology, p.1431-1442, 1996.
- 4: PARK, J. B., *Biomaterials Science and Engineering*, Plenum Press. 1984.
- 5: F. Buchanan., J. Shipway., *Microabrasion a Simple Method to assess Surface Degradation of UHMWPE*, Biomaterials Vol.23, p. 93-100 , 2002.
- 6: Middle East Technical University – Biotechnology Research Unit.
- 7: http://arthritis.about.com/od/rheumatoidarthritis/ss/pictures_photos_7.htm, (Articulação da anca), Consultado em Maio, 2009.
- 8: Acetatos de Biomecânica, Departamento de Engenharia Mecânica da universidade de Aveiro, 2008.
- 9: D.F. Williams., *Biomaterials*, Vol.29, p.2941-2953, 2008.
- 10: B.D. Ratner., A.S. Hoffman., F.J. Schoen., J.E. Lemons., *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine*, Academic Press, 1996.
- 11: A. Buford., T. Goswami., *Review of wear mechanisms in hip implants: Paper I – General*, Materials and Design Vol.25, p.385-393, 2004.
- 12: O. Ebru., Y.C. Phil., N. Hyun Kang., *The effect of g-irradiation on ultra-high molecular weight polyethylene recrystallized under different cooling condition*, Radiation Physics and Chemistry, Vol.60, p. 79-87, 2000.
- 13: Y. Liming Fanga., L. Ping Gao., *Processing and mechanical properties of HA/UHMWPE nanocomposites*, Biomaterials, Vol.27, p. 3701–3707, 2006.
- 14: M. C. Galetz., H. Ruckdaschel., J. K. Sandler., V. Altstadt., U. Glatze., *Carbon Nanofibre-Reinforced Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene for Tribological Application*, InterScience, Vol.104, p. 4173-4181, 2007.
- 15: S. Bal., S. Samal., *Carbon nanotube reinforced polymer composit*, Bulletin of Materials Science, Vol.30, p. 379-386, 2007.

- 16: R. Andrews., D. Jacques., D. Qian., E.C. Dickey., *Purification and structural annealing of multiwalled carbon nanotubes at graphitization temperatures*, Carbon Vol.39, p. 1681–1687, 2000.
- 17: J.W.A. Yeong-Seok Zoo., Dong-Phil Lim., Dae - Soon Lim., *Effect of carbon nanotube addition on tribological behavior of UHMWPE*, Division of Materials Science and Engineering, Vol.16, p. 305-309, 2003.
- 18: <http://disciplinas.ist.utl.pt/qgeral/biomedica/polimeros1.html>, (estrutura – UHMWPE), Consultado em Março, 2009.
- 19: H. Wiebeck., J. Harada., *Plásticos de Engenharia*, Brochura, ARTLIBER. p. 349, ed. 2005.
- 20: http://www.easybizchina.com/products/119/Chemicals/Plastic_Materials-1.html, (Indústria – UHMWPE), Consultado em Março, 2009.
- 21: <http://www.4crawler.com/4x4/ForSale/BodyLiftKit.shtml>, (Indústria – UHMWPE), Consultado em Março, 2009.
- 22: http://www.ticona.com/home/products/uhmw-pe/gur_speciality_products.htm, (Indústria – UHMWPE), Consultado em Março, 2009.
- 23: <http://portuguese.alibaba.com/product-gs/400d-uhmwpe-yarn-212559506.html>, (Indústria – UHMWPE), Consultado em Março, 2009.
- 24: http://www.snowboardmaterials.com/pages/all_about_snowboard_materials.htm, (Indústria – UHMWPE), Consultado em Março, 2009.
- 25: [http://secure.rollerwarehouse.com/item/NIGHT/UHMW_ANTIROCK_WHEEL_\(4\)/id/120NGT6201/](http://secure.rollerwarehouse.com/item/NIGHT/UHMW_ANTIROCK_WHEEL_(4)/id/120NGT6201/), (Indústria – UHMWPE), Consultado em Março, 2009.
- 26: <http://www.professionalplastics.com/>, (Indústria – UHMWPE), Consultado em Março, 2009.
- 27: <http://www.pharm3ortho.com/knees/condyler.htm>, (Biomédico – UHMWPE), Consultado em Março, 2009.
- 28: <http://www.basehospitalar.com.br/produtos.php?prodID=12>, (Biomédico- UHMWPE), Consultado em Março, 2009.
- 29: <http://www.interhospitalar.com.br/ortopedica/ortopedica/ombro.htm.cotovelo>, (Biomédico – UHMWPE), Consultado em Março, 2009.
- 30: <http://www.bnhspine.com/en/lumbarspine.asp>, (Biomédico – UHMWPE), Consultado em Março, 2009.

- 31: H. w. Kroto., J.R.H., S. C. O. Brien., R. F. Curl., R. E. Smalley., *C₆₀: Buckminsterfullerene*, Nature, Vol.318, p. 162, 1985.
- 32: S. Iijima., J. Fan., M. Yudasaka., R. Yuge., D.N. Futaba., K. Hata., Efficiency of C60 incorporation in and release from single-wall carbon nanotubes depending on their diameters, Carbon, Vol.45, p. 722–726, 2007.
- 33: D. Iosif.,V. Suong., *Highly conductive multiwall carbon nanotube and epoxycomposites produced by three-roll milling*, Carbon, Vol.47, p. 1958- 1968.
- 34: B. Z. Cui., R. Guardián., D. R. Acosta., L. Martínez., R. Perez., *Growth of carbon nanotubes and nanofibres in porous anodic alumina film*, Carbon Vol.40, p. 1011–1016, 2002.
- 35: S. Pathak, Z. Goknur Cambaz., R. Kalidindi., J. Gregory Swadener, Y. Gogotsi., *Viscoelasticity and high buckling stress of dense carbon nanotube brushes*, Carbon, Vol.47, p. 1969-1976, 2009.
- 36: E. T. Thostenson., Z.R. T.W. Chou., *Advances in the science and technology of carbon 51anotubos and their composites*, Advanced Mechanics of Composite Materials, Vol.61 p. 1899, 2001.
- 37: P. R. Bandaru., *Electrical Properties and Applications of Carbon Nanotube Structures*. J. of Nanosc. And Nanotech, Vol.7, p.1239, 2007.
- 38: K. Esumi., M.I.A. Nakajima., K. Sawada., H. Honda., *Chemical treatment of carbon nanotube*, Carbon 34,Vol.162 p. 279 – 281, 1995.
- 39: A. Fonseca., J.M.F. Ferreira., M.S.A. Oliveira., J.A.O. Simões., *UHMWPE/CNT nanocomposites with enhanced mechanical properties*, Em avaliação, 2009.
- 40: J. Philip Ross., *Taguchi Techniques for quality Engineerng* ed. I. McGraw-Hill, 1988.
- 41: A. Fonseca., M.S.A. Oliveira, J.A.O. Simões., *Optimization of compressed moulded UHMWP/CNT composites for medical applications*, Em avaliação, 2009.